

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivica Blažević

Zagreb, 2013.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga, dipl. ing.

Student:

Ivica Blažević

Zagreb, 2013.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se roditeljima koji su mi omogućili odlazak na studij i što su mi sve ove godine davali bezrezervnu potporu, ljubljenoj supruzi na podršci, strpljenju i toleranciji i punici na bezgraničnoj nesebičnosti.

Zahvaljujem se svojoj baki koja me i dan danas pita "Jel učiš?".

Zahvaljujem se i mentoru prof. dr. sc. Ivanu Juragi, te asistentima dr. sc. Vinku Šimunoviću i dr. sc. Ivanu Stojanoviću koji su pokazali iznimnu susretljivost prilikom izrade ovog diplomskog rada.

Ivica Blažević



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Ivica Blažević**

Mat. br.: 0035130768

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Corrosion damages of stainless steel structures**

Opis zadatka:

Mnoga od suvremenih industrijskih područja bila bi gotovo nezamisliva bez široke primjene visokolegiranih korozijski postojanih Cr-Ni nehrđajućih čelika koji svoja svojstva korozijske otpornosti temelje na tankom pasivnom filmu kromovih oksida koji spontano nastaje na njihovoj površini. Ipak, ovi materijali nisu potpuno imuni na korozijske procese, prvenstveno one lokalizirane, i u praksi se nerijetko događaju vrlo ozbiljna oštećenja konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika i to najčešće u područjima zavarenih spojeva.

U radu je potrebno detaljno opisati vrste, svojstva i područja primjene nehrđajućih čelika te fenomen pasivnosti i najvažnije lokalne korozijske pojave kao i mogućnosti njihovog izbjegavanja. Posebno se osvrnuti na utjecaj tehnologije zavarivanja na korozijsku postojanost.

U praktičnom dijelu rada provesti potrebna laboratorijska ispitivanja uzoraka oštećenih konstrukcija izrađenih od nehrđajućih čelika koji su dostupni u Laboratoriju za zaštitu materijala s ciljem utvrđivanja mehanizma oštećivanja. Analizirati rezultate i dati preporuke za izbjegavanje nastanka oštećenja.

Zadatak zadan:

2. svibnja 2013.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Ivan Juraga

Rok predaje rada:

4. srpnja 2013.

Predviđeni datum obrane:

10., 11. i 12. srpnja 2013.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Čajner

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	VI
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK	VIII
SUMMARY	IX
1. UVOD - ŠTO JE NEHRĐAJUĆI ČELIK	1
2. POVIJEST	2
3. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	4
3.1. Feritni nehrđajući čelici	4
3.2. Austenitni nehrđajući čelici	6
3.3. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici	10
3.4. Martenzitni nehrđajući čelici	13
4. KOROZIJSKA POSTOJANOST	16
5. OBLICI I SPRIJEČAVANJE KOROZIJE KOD NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	18
5.1. Korozija u procjepu	18
5.2. Rupičasta korozija (pitting)	20
5.3. Interkristalna korozija (intergranulama)	23
5.4. Napetosna korozija (korozija uz naprezanje)	24
6. ZAVARLJIVOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	27
6.1. Pobojenosti uz zavareni spoj (" <i>heat tints</i> ")	29
6.2. Specifičnosti zavarivanja feritnih nehrđajućih čelika	30
6.3. Specifičnosti zavarivanja austenitnih nehrđajućih čelika	30
6.4. Specifičnosti zavarivanja austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika	31
6.5. Specifičnosti zavarivanja martenzitnih nehrđajućih čelika	32
6.6. Opća pravila za zavarivanje nehrđajućih čelika	34
7. POSTUPCI ZAVARIVANJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA	35
7.1. REL	35
7.2. TIG	36
7.3. MIG	37
8. NAKNADNA OBRADA ZAVARENIH SPOJEVA	40
8.1. Uzroci nastanka korozijskih oštećenja na površini nehrđajućih čelika	40
8.2. Tehnike naknadne obrade površina kod nehrđajućih čelika	41
8.2.1. Mehanička obrada	42
8.2.2. Kemijska obrada	43
8.2.2.1. Pasivacija	44
8.2.3. Elektrokemijska obrada	44
9. EKSPERIMENTALNI DIO	45

9.1. Segment cjevovoda iz postrojenja za desalinizaciju	47
9.1.1. Vizualni pregled	49
9.1.2. Određivanja kemijskog sastava spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama	53
9.1.3. Nerazorno ispitivanje radiografskom metodom	54
9.1.4. Stereomikroskopsko ispitivanje	58
9.1.5. Mjerenje udjela δ -ferita	67
9.1.6. Analiza ispitnog uzoraka - segment cjevovoda iz postrojenja za desalinizaciju	67
9.2. Donja podnica spremnika toplinske pumpe	68
9.2.1. Vizualni pregled	69
9.2.2. Određivanja kemijskog sastava spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama	72
9.2.3. Nerazorno ispitivanje radiografskom metodom	73
9.2.4. Stereomikroskopsko ispitivanje	75
9.2.5. Mjerenje udjela δ -ferita	81
9.2.6. Analiza ispitnog uzoraka - donja podnica spremnika toplinske pumpe	82
10. ZAKLJUČAK	83
LITERATURA	85

POPIS SLIKA

Slika 1.	"Half Moon" [5]	2
Slika 2.	Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [7]	4
Slika 3.	Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [7]	9
Slika 4.	Mikrostruktura austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [7]	11
Slika 5.	Promjena udjela austenita i ferita s temperaturom zagrijavanja [8]	11
Slika 6.	Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [12]	13
Slika 7.	Mehanizam nastanka korozije u procjepu [16]	19
Slika 8.	Mehanizam nastanka rupičaste korozije [17]	21
Slika 9.	Oblik rupica kod rupičaste korozije [18]	21
Slika 10.	Primjer oštećenja uzrokovanog rupičastom korozijom [19]	22
Slika 11.	Primjer oštećenja uzrokovanog interkristalnom korozijom [23]	23
Slika 12.	Primjer oštećenja uzrokovanog napetosnom korozijom [27]	25
Slika 13.	Schaeffler-ov dijagram dopunjen DeLongom i M. C. T. Bystramom s prikazom područja strukturne osjetljivosti te šrafiranim područjem prihvatljive zavarljivosti [29]	27
Slika 14.	Razlike između nehrđajućih i nelegiranih čelika [30]	28
Slika 15.	Ispravne toplinske operacije pri zavarivanju martenzitnih Cr čelika [33]	33
Slika 16.	Shematski prikaz REL postupka zavarivanja [34]	35
Slika 17.	Shematski prikaz TIG postupka zavarivanja [34]	36
Slika 18.	Shematski prikaz MIG postupka zavarivanja [30]	38
Slika 19.	Grafički prikaz impulsnog postupka i načina otkidanja kapljice [30]	38
Slika 20.	Zavisnost brzine dovođenja elektrodne žice i jakosti struje za različite promjere žice za zavarivanje [37]	39
Slika 21.	Prijenosni uređaj za kemijsku analizu materijala [40]	45
Slika 22.	Stereomikroskop Laica MZ6 u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u	46
Slika 23.	Uređaj za mjerenje δ -ferita FERRITEGEHALTMESSER 1.054 u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u	46
Slika 24.	Postrojenje za desalinizaciju iz kojeg je izuzet segment cjevovoda	47
Slika 25.	Detalj postrojenja za desalinizaciju sa korozijskim oštećenjem na samom dijelu cijevi deblje stjenke	47
Slika 26.	Detalj postrojenja za desalinizaciju sa korozijskim oštećenjem na spojevima dvije cijevi u području dodira sa rastavljivim steznim brtvenim spojevima	48
Slika 27.	Detalj postrojenja za desalinizaciju sa korozijskim oštećenjem i propuštanjem na zavaru između dva dijela osnovnih materijala različite debljine stjenke i različitog kemijskog sastava	48
Slika 28.	Ispitni segment cjevovoda	49
Slika 29.	Detalj ispitnog segmenta cjevovoda	49
Slika 30.	Detalj ispitnog segmenta sa korozijskim oštećenjem na rastavljivom steznom brtvenom spoju	50
Slika 31.	Detalj ispitnog segmenta sa korozijskim oštećenjem u dijelu cijevi sa debljom stjenkom	51
Slika 32.	Detalj ispitnog segmenta sa korozijskim oštećenjem ispod stezne brtve na dijelu cijevi sa debljom stjenkom	52
Slika 33.	Spektrometrijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama segmenta cjevovoda	53
Slika 34.	3D prikaz ispitnog segmenta iz radiograma	54

Slika 35.	Radiogram detalja 1 ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stjenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201	55
Slika 36.	3D prikaz iz radiograma detalja 1 ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stjenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201	55
Slika 37.	Radiogram detalja 2 ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stjenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201	56
Slika 38.	3D prikaz iz radiograma detalja 2 ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stjenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201	56
Slika 39.	Radiogram detalja T-komada ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stjenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201	57
Slika 40.	3D prikaz iz radiograma detalja T-komada ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stjenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201	57
Slika 41.	Izrezivanje uzoraka ručnom brusilicom	58
Slika 42.	Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, izvana, donja strana)	58
Slika 43.	Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201	59
Slika 44.	Uzorak iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (T-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 – rupičasta korozija	60
Slika 45.	Uzdužni presjek (T-komad, iznutra, donja strana)	61
Slika 46.	Uzdužni presjek pod stereomikroskopom (T-komad, iznutra, donja strana) - rupičasta korozija podlokavajući karakter na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201	61
Slika 47.	Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, izvana, gornja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjima – korozija u procjepu (označeno strelicama)	62
Slika 48.	Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, iznutra, gornja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjima i neprovarenim korjenom zavora	62
Slika 49.	Uzdužni presjek (T-komad, iznutra, gornja strana)	63
Slika 50.	Detalj uzdužnog presjeka pod stereomikroskopom (T-komad, iznutra, gornja strana) - rupičasta korozija na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201	63
Slika 51.	Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (K-komad, izvana, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem – korozija u procjepu (zaokruženo)	64
Slika 52.	Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, izvana, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 – korozija u procjepu	64
Slika 53.	Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjima i neprovarenim korjenom zavora	65

Slika 54.	Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 – "end grain attack" i neprovarenim korjenom zavora	65
Slika 55.	Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 – "end grain attack", rupičasta korozija, te neprovareni korjen zavora	66
Slika 56.	Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim neuklonjenim toplinskim oksidima	66
Slika 57.	Spremnik toplinske pumpe iz kojeg je izuzet segment donje podnice	68
Slika 58.	Ispitna podnica (izvana)	69
Slika 59.	Detalj na ispitnoj podnici (izvana) – spoj plašta i cijevnog izvoda	69
Slika 60.	Ispitna podnica (iznutra)	70
Slika 61.	Detalj na ispitnoj podnici (iznutra) – spoj plašta i cijevnog izvoda	70
Slika 62.	Detalj donje podnice sa korozijskim oštećenjem (iznutra) – korozija u procjepu	71
Slika 63.	Detalj donje podnice sa korozijskim oštećenjem (iznutra) – rupičasta korozija	71
Slika 64.	Detalj donje podnice sa korozijskim oštećenjem (izvana) – korozija u procjepu	71
Slika 65.	Spektrometrijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama donje podnice	72
Slika 66.	Radiogram ispitne donje podnice sa vidljivim korozijskim oštećenjima	73
Slika 67.	Radiogram (invert) ispitne donje podnice sa vidljivim korozijskim oštećenjima	73
Slika 68.	3D prikaz ispitne donje podnice iz radiograma sa vidljivim korozijskim oštećenjima	73
Slika 69.	Radiogram ispitne donje podnice sa vidljivim korozijskim oštećenjima	74
Slika 70.	Radiogram (invert) ispitne donje podnice sa vidljivim korozijskim oštećenjima	74
Slika 71.	3D prikaz ispitne donje podnice iz radiograma sa vidljivim korozijskim oštećenjima	74
Slika 72.	Izrezivanje uzoraka ručnom brusilicom	75
Slika 73.	Brušenje uzoraka na stolnoj brusilici	75
Slika 74.	Uzorak 1 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (izvana)	76
Slika 75.	Uzorak 1 iz donje podnice pod stereomikroskopom (izvana) – korozija u procjepu	76
Slika 76.	Uzorak 1 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (iznutra)	77
Slika 77.	Uzorak 1 iz donje podnice pod stereomikroskopom (iznutra) – neprovaren korijen, korozijska oštećenja u obliku rupičaste korozije i korozije u procjepu, te neuklonjeni toplinski oksidi	77
Slika 78.	Uzorak 1 iz donje podnice, bočni presjek pod stereomikroskopom – neprovaren korijen i korozijska oštećenja u obliku rupičaste korozije / korozije u procjepu	78
Slika 79.	Uzorak 2 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (izvana)	79
Slika 80.	Uzorak 2 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (iznutra)	79
Slika 81.	Uzorak 2 iz donje podnice pod stereomikroskopom (iznutra) – neprovaren korijen i neuklonjeni toplinski oksidi	80
Slika 82.	Uzorak 2 iz donje podnice, bočni presjek pod stereomikroskopom – neprovaren korijen i korozijska oštećenja u obliku korozije u procjepu	81

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mehanička svojstva i primjena feritnih čelika [8]	5
Tablica 2. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika bez δ -ferita u mikrostrukturi [8]	7
Tablica 3. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika s $< 10\%$ δ -ferita u mikrostrukturi [8]	8
Tablica 4. Svojstva i primjena austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [8]	12
Tablica 5. Svojstva i primjena martenzitnih nehrđajućih čelika [8]	14
Tablica 6. Parametri zavarivanja visokolegiranih čelika TIG postupom [36]	37
Tablica 7. Kemijski sastav segmenta cjevovoda sa tanjom stjenkom	53
Tablica 8. Kemijski sastav segmenta cjevovoda sa debljom stjenkom	53
Tablica 9. Kemijski sastav stezne brtve	53
Tablica 10. Kemijski sastav plašta donje podnice	72
Tablica 11. Kemijski sastav cijevnog izvoda	72

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
AISI		American Iron and Steel Institute
ASTM		American Society for Testing and Materials
UNS		unified numbering system
HNO ₃		dušična kiselina
HF		fluorovodična kiselina
H ₂ SO ₄		sumporna kiselina
HCl		klorovodična kiselina
PREN		pitting resistance equivalent number (djelotvorna suma elemenata)
ELA		extra low additions (superferitni čelici)
M _s		martenzit start linija
M _f		martenzit finish linija
R _m	N/mm ²	vlačna čvrstoća
R _{p0,2min}	N/mm ²	granica razvlačenja
A ₅	%	istežljivost
KV	J	udarni rad loma po Charpyju
HB		tvrdća po Brinelu
Z	%	suženje (kontrakcija) poprečnog presjeka
v _ž	m/min	brzine dovođenja elektrodne žice
I	A	jakosti struje

SAŽETAK

Korozijski postojani čelici postaju iz dana u dan sve značajniji u suvremenoj proizvodnji, jer se područje njihove uporabe sve više proširuje.

Istodobno ovi konstrukcijski materijali u određenim uvjetima postaju vrlo skloni posebno lokalnim korozijskim oštećenjima.

U prvom dijelu diplomskog rada je prikazana podjela nehrđajućih čelika, njihova korozijska postojanost, specifičnosti zavarivanja svake od skupina i tehnike naknadne obrade površina nehrđajućih čelika u cilju očuvanja homogenosti pasivnog filma koji je ujedno i glavna prepreka pojavi korozije.

U eksperimentalnom dijelu provedena su ispitivanja na dva različita uzorka oštećenih konstrukcija napravljenih od nehrđajućih čelika s ciljem utvrđivanja i analize korozijskih oštećenja te su dane smjernice u cilju izbjegavanja nastanka oštećenja.

Ključne riječi: Nehrđajući čelici, korozijska postojanost, svojstva, zavarljivost, naknadna obrada zavarenih spojeva

SUMMARY

Corrosion resistant steels are becoming day by day more and more important in modern production, because the area of their use is increasingly expanding.

At the same time these structural materials under certain conditions, become very fond of particular local corrosion damage.

In the first part of the thesis present the distribution of stainless steel, their corrosion resistance, welding specifics of each group and techniques subsequent processing area in stainless steel to preserve the homogeneity of the passive film, which is also the main barrier to corrosion.

In the experimental part of the tests carried out on two different sample frames made of stainless steel with the determination and analysis of corrosion damage and given guidelines in order to eliminate them.

Key words: Stainless steels, corrosion resistance, properties, weldability, surface treatment

1. UVOD - ŠTO JE NEHRĐAJUĆI ČELIK

Nehrđajući čelik (eng. stainless steel) ili korozijski postojan čelik je generički naziv za niz različitih čelika koji se prvenstveno koriste zbog svoje korozijske postojanosti za specifičnu primjenu ili specifični okoliš.

To je slitina željeza sa najmanje 10,5% masenog udjela kroma (Cr) [1].

Ostali legirajući elementi koji se dodaju služe da poboljšaju strukturna i mehanička svojstva kao što su oblikovljivost i žilavost, a mogu biti metalni (nikal, molibden, titan, bakar) ili nemetalni (dušik i ugljik).

Rani su tržišni nazivi za nehrđajuće čelike *Staybrite steel*, *Allegheny metal* i *Nirosta steel*.

Nehrđajući čelici su definirani nacionalnim standardima (HRN, DIN, AISI), a vjerojatno zbog utjecaja brodogradnje u našem se okruženju ustalila upotreba oznaka za nehrđajuće čelike prema američkom standardu AISI (**A**merican **I**ron and **S**teel **I**nstitute).

2. POVIJEST

Danas se ne može točno definirati tko je "izumio" nehrđajući čelik. Mogu se samo definirati ljudi koji su zaslužni da danas imamo korozijski postojan čelik kao tako svestran materijala.

Počinje od Pierre Berthier-a (Francuska) 1821 god. i Stoddard-a i Farraday-a (Engleska) oko 1822 god. Ti znanstvenici, među ostalim, su istaknuli da su željezo-krom legure otpornije na djelovanje određenih kiselina, ali ispitivanja su samo provedena na legurama sa malim udjelom kroma (Berthier 1 – 1,5%, Stodart i Faraday 3%) [2, 3, 4].

1871 god. Woods i Clark (Engleska) prepoznali su komercijalnu vrijednost nehrđajućih krom legura. Podnijeli su zahtjev za patent na "Weather-Resistant Alloys", te naveli da za konstrukcije sa zahtjevom za maksimalnom otpornošću na koroziju udjel kroma u leguri treba biti 30% i volframa (W) 1,5%. Za konstrukcije bez zahtjeva za maksimalnom otpornošću na koroziju maseni udio kroma je 5% [2, 3, 4].

1905 god. profesor Leon Guillet (Francuska) objavljuje prvu knjigu o nehrđajućem čeliku jednostavno nazvanu "*Stainless Steel*". Ista ima 132 stranice [2, 3, 4].

1908 god. tvornica "Krupp Iron Works" u Njemačkoj eksperimentira sa dodatkom nikla (Ni). Proizvodi krom-nikal čelik za trup 366 tonske jahte "*Germania*" sada znane kao "*Half Moon*" [Slika 1]. Da li legura sadrži minimalno 10,5% Cr ostaje nepoznato [5].



Slika 1. "Half Moon" [5]

1911 god. važnost minimalnog masenog udjela kroma u leguri je otkrio P. Monnartz (Njemačka). Otkrio je povezanost između kroma i otpornosti prema koroziji, navodeći da je značajan poticaj u otpornosti prema koroziji, kada legura ima najmanje 12% Cr [2, 3, 4].

Ipak, Harry Brearly (Engleska) se vodi kao izumitelj "rustless steel" (čelik bez hrđe) ili kako će se kasnije nazvati "stainless steel" (nehrđajući čelik). Istražujući nove vrste čelika koji bi bolje mogli odoljeti eroziji (ne koroziji) počeo je ispitivati utjecaj kroma na čelik, koji je poznat po tome što podiže točku tališta, u odnosu na standardni ugljični čelik. Rezultat istraživanja je bila krom legura mnogo više korozijski postojana nego legure do sada.

13. kolovoza 1913 god. proizveo je, po njegovim tvrdnjama, prvi nehrđajući čelik sa 0,24%C i 12,8%Cr [2, 3, 4].

1911-1914 god. ponukani uspjesima Europljana i znanstvenici u USA-a se uključuju u istraživanje. Becket i Dantsizen rade na feritnom nehrđajućem čeliku kemijskog sastava 14-16% Cr i 0,07-0,15% C [2, 3, 4].

Dr. W. H. Hatfield nastavlja rad H. Brearly-ja i 1924 god. nastaje nehrđajući čelik nazvan "18/8", a koji se i danas najviše koristi, sa raznim dodacima, kad pričamo o ovim legurama. Isti osim dodatka kroma ima i dodatak nikla (Ni) u svom kemijskom sastavu, odnosno 18% Cr i 8% Ni.

Izumio je i 18/8 nehrđajući čelik sa dodatkom titana (Ti) u svom kemijskom sastavu, poznat kao "321" (po ASTM/AISI) [2, 3, 4].

3. PODJELA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Prema mikrostrukтури nehrđajuće čelike možemo podijeliti u četiri osnovne grupe [1]:

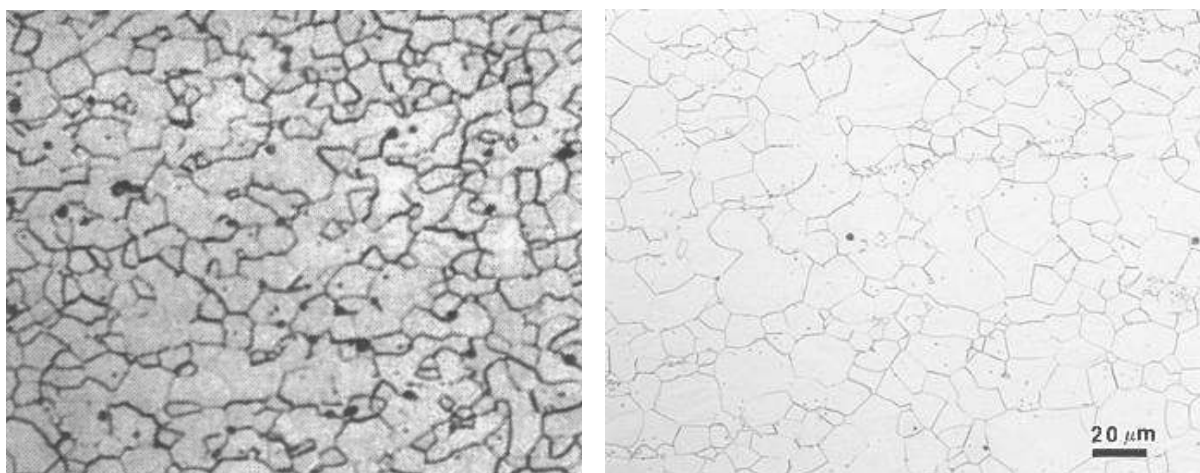
1. feritni nehrđajući čelici,
2. austenitni nehrđajući čelici,
3. austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici i
4. martenzitni nehrđajući čelici.

3.1. Feritni nehrđajući čelici

Feritni čelici sadrže 12 – 17% Cr i $< 0,1\%$ C uz dodatak nekih drugih legiranih elemenata (npr. Mo, Si, Al, Ti ili Nb) [6]. Sumpor i selen mogu se dodati kako bi se poboljšala strojna obradivost, a udio austenitizirajućih elemenata (C, N i Ni) vrlo je mali.

Feromagnetični su i zadržavaju feritnu mikrostrukturu pri gotovo svim temperaturama što znači da ne mogu očvrnuti postupcima toplinske obrade jer nemaju faznu pretvorbu.

Takav ferit se naziva δ -ferit (prostorno centrirana kubna rešetka) [Slika 2].



Slika 2. Mikrostruktura feritnih nehrđajućih čelika [7]

Tablica 1. Mehanička svojstva i primjena feritnih čelika [8]

oznaka čelika EN (HRN)	sastav, "ostalo" [%]	mehanička svojstva			posebna otpornost i primjeri primjene
		R _m [N/mm ²]	R _{p0,2min} [N/mm ²]	A _{5min} [%]	
X6 Cr 17 (Č4174)	-	450-600	270	20	korozijski postojani pribor za jelo (osim oštrice noža), dijelovi kućanskih aparata, dijelovi uređaja u proizvodnji dušične kiseline i sapuna te u petrokemijskoj industriji
X6 CrMo 17	1,10Mo	450-650	270	20	posebno otporan na slanu vodu i organske kiseline, za auto-dijelove, okvire prozora, prevlake hladnjaka, kvake, okvire retrovizora
X8 CrTi 17 (Č4971)	0,70Ti	450-600	270	20	kao X6Cr17, otporniji na rast zrna, za zavarene dijelove kućanskih aparata, za sita i okvire
X8 CrNb 17	0,90Nb	450-600	270	20	dijelovi uređaja u mljekarama, pivovarama, proizvodnji boja i sapuna (ponajprije za zavarene dijelove)
X8CrMoTi 17	1,75Mo 0,65Ti	500-600	300	20	za jače napregnute zavarene dijelove aparata u proizvodnji jestivog octa, u mljekarama, prešaonicama voća nije za udarni rad!
X12CrMoTi25	2,50Mo 1,80Ti	650-750	550	12	za otopine s visokim udjelom slobodnog klora
X12CrMoS17	0,25Mo 0,20S	700-850	450	12	za obradu odvajanjem čestica na automatima: vijke, zakovice, matice, male zupčanike, male osovine

Svojstva feritnih nehrđajućih čelika [9, 11]:

- relativno mekani,
- magnetični,
- relativno slabo zavarljivi zbog sklonosti pogrubljenju zrna grijanjem iznad 900°C (ubrzano iznad 1150°C) [8],
- skloni pojavi "krhkosti 475" pri duljoj izloženosti temperaturi 350 - 520°C,

- skloni stvaranju krhke sigma faze (520 - 850°C),
- slaba deformabilnost,
- dobra obradljivost odvajanjem čestica (bolja od austenitnih),
- postojani su prema oksidirajućim kiselinama (HNO₃)
- loša postojanost u kloridnim otopinama (npr. morska voda),
- nisu osjetljivi na pojavu napetosne korozije čak i u kloridnim otopinama,
- dodatkom molibdena povećava im se otpornost na rupičastu koroziju,
- ekonomski prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika,
- skloni lomu pri niskim temperaturama.

Uklanjanje ili smanjenje navedenih nedostataka može se postići povišenjem udjela kroma, sniženjem udjela ugljika, te legiranjem s molibdenom i niklom (eventualno titanom i niobijem).

Znatna poboljšanja svojstava postižu se porastom čistoće feritnih čelika, tj. dobivanjem vrlo niskih udjela nečistoća i primjesa pomoću suvremenih metoda rafinacije. Zbog niskih udjela "dodataka" takvi čelici se nazivaju ELA čelici (eng. **Extra Low Additions**) ili **superferitni čelici**.

Imaju nešto bolju zavarljivost, žilavost pri niskim temperaturama, poboljšanu korozijsku postojanost, povišeni udio kroma i vrlo niski udjel dušika i ugljika ($C + N < 0,01 - 0,02$).

3.2. Austenitni nehrđajući čelici

Austenitni čelici zbog svoje dobre korozijske postojanosti, dobre obradljivosti, izvrsne zavarljivosti, mehaničkih svojstava te estetskih karakteristika najčešće su korištena vrsta nehrđajućih čelika.

Osnovni zahtjevi prema kemijskom sastavu potrebnom da se postigne austenitna mikrostruktura nehrđajućih čelika su [8]:

- maseni udjel ugljika treba biti što niži ($< 0,15\%$) jer je tada manja opasnost od nastanka karbida Cr_{23}C_6 (odgovoran za pojavu interkristalne korozije),
- maseni udjel kroma što viši ($> 18\%$) radi povećanja antikorozivnosti,
- maseni udjel nikla što viši ($> 8\%$) kako bi isti, kao gamageni element (γ), prevladao alfa-geno djelovanje kroma i doveo do nastanka austenitne mikrostrukture,
- dodatno legiranje s molibdenom, titanom, niobijem i/ili tantalom koji pospješuju nastanak 5-10% delta ferita te djeluju stabilizirajuće na otpornost prema interkristalnoj koroziji,
- povišeni udjel dušika (0,2 - 0,4%) radi povišenja čvrstoće i otpornosti na napetosnu i rupičastu koroziju.

Najpoznatiji (osnovni) austenitni nehrđajući čelik je UNS S30400 (AISI 304) ili 18/8. To je legura na osnovi željeza koja sadrži nominalno 18% Cr i 8.5% Ni, uključujući manje količine C, N, Mn i Si.

Tablice prikazuju osnovne podatke o sastavu, svojstvima i primjeni nekoliko vrsta austenitnih čelika s manje od 10% delta ferita i austenitnih čelika bez delta ferita [Tablica 2, Tablica 3].

Tablica 2. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika bez δ -ferita u mikrostrukturi [8]

Oznaka čelika prema VDEh	Sastav, "ostalo" %	Mehanička svojstva					Posebna postojanost i primjeri primjene
		R_m , N/mm ²	$R_{p0,2}$, N/mm ²	HB	A_5 , %	KV, J	
X5 NiCrMoCuNb 20 18	2,25 Mo 2 Cu 0,4 Nb	740	225	190	40	82	Posebno povišena postojanost prema sumpornoj i fosfornoj kiselini - industrija boja, umjetnih vlakana, zavarljiv bez naknadne toplinske obradbe Industrija tekstila, celuloze, boja, fotopribora i kemikalija, plast. masa, gume, zavarljiv bez naknadne toplinske obradbe Industrija boja, plastike i nafte
X5 CrNiMoTi 25 25	2,25 Mo 0,25 Ti	740	225	190	40	69	
X5 NiCrMoCuNb 22 18	3,25 Mo 0,4 Nb 1,25 Cu	740	275	190	30	105	

Tablica 3. Primjeri austenitnih nehrđajućih čelika s < 10% δ -ferita u mikrostrukтури [8]

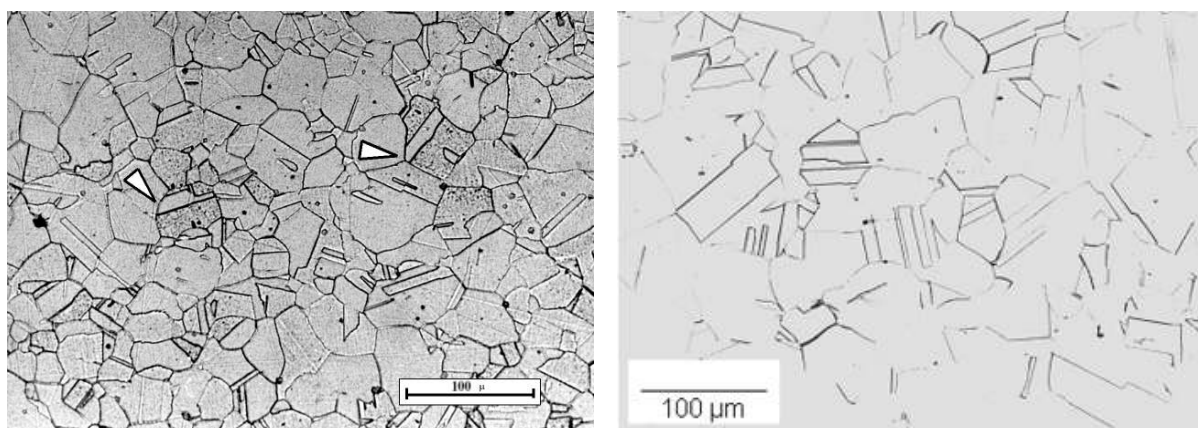
Oznaka čelika		Sastav "ostalo", %	Mehanička svojstva pri 20°C					Posebna otpornost i primjeri primjene
Oznaka čelika prema VDEh	HRN M_s M_d		R_m , N/mm ²	$R_{e0.2}$, N/mm ²	HB	A_{51} , %	KV, J	
X12 CrNi 18 8	Č4571 $M_s = -58$ °C $M_d = +25$ °C	-	700	215	180	50	85	Standardni tip čelika -predmeti u kućanstvu, aparati i uređaji u prehrambenoj industriji, u mljekarama, u pivovarama, ortopediji. Primjenjiv je do 300°C. Otporan na različite organske i anorganske kiseline
X5 CrNi 18 9	Č4580 $M_s = -32$ °C $M_d = +37$ °C	-	700	185	180	50	85	- industrija masnih kiselina, papira, tekstila, umjetnih vlakana, aparata za pranje. Primjenjiv do 300°C. Otporan na IKK i bez topl. obradbe nakon zavarivanja, -mljekarstvo, industrija namirnica, te masnih kiselina, sapuna, kože, šećera, industrija filmova. Primjenjiv za tlačne spremnike do 450°C.
X10 CrNiTi 18 9	Č4572 $M_s = -72$ °C $M_d = +14$ °C	0,5 Ti	750	205	190	40	85	Otporan na dušičnu kiselinu.
X5 CrNiNb 18 9	Č4571 $M_s = -166$ °C $M_d = -25$ °C	0,7 Nb	740	205	190	40	103	Otporan prema neoksidirajućim kiselinama i prema točkastoj koroziji uslijed halogenih medija, otporan na IKK i bez topl. obradbe. -industrija celuloze, boja, ulja, sapuna, tekstila, mljekarstva i pivovare
X5 CrNiMo 18 10		2,25 Mo	700	205	180	45	85	
X10 CrNiMoTi 18 10	Č4571 $M_s = -206$ °C $M_d = -48$ °C	2,25 Mo 0,5 Ti	750	225	190	40	85	Posebno otporan na neoksidirajuće kiseline i medije s halogenidima, topl. obradba nakon zavarivanja nepotrebna. -industrija tekstila, sulfita, celuloze, masnih kiselina, gume, boja, uređaja za medicinu, fotografiju i plast. mase

M_s – temperatura početka stvaranja martenzita pri "dubokom" hlađenju,
 M_d – temperatura početka stvaranja martenzita pri hladnom deformiranju
 IKK – interkristalna korozija

Minimalan sadržaj delta ferita u austenitnim nehrđajućim čelicima je nužan radi osiguravanja otpornosti prema pojavi toplih pukotina. Pritom, gornja dopuštena granica delta ferita iznosi ~10%, jer bi kod višeg udjela delta ferita znatno porasla sklonost nastanku sekundarnih faza (npr. σ -faza) pri povišenim temperaturama.

Svojstva austenitnih nehrđajućih čelika [8, 9]:

- nemaju mogućnosti usitnjavanja zrna,
- nemagnetični su,
- javljaju se veće napetosti i deformacije tijekom zavarivanja nego kod feritnih čelika,
- odlične plastičnosti,
- legiranjem s molibdenom, volframom i vanadijem postiže se dobra otpornost prema puzanju pri temperaturama iznad 600°C,
- visoka žilavost, oksidacijska i korozijska otpornost,
- visok odnos čvrstoća/masa,
- dobra svojstva pri niskim temperaturama (teorijski primjenjivi od -273°C) [10],
- postojana austenitna struktura od "solidus" temperature do ispod sobne temperature,
- kubično plošno centrirana (FCC) rešetka koja osigurava visoku deformabilnost [Slika 3],



Slika 3. Mikrostruktura austenitnih nehrđajućih čelika [7]

- nisu skloni povećanju zrna u zoni utjecaja topline tijekom zavarivanja,
- nisu sposobni da se zakale ili poboljšaju transformacijom jer nema faznih transformacija.

Njihovu upotrebu donekle otežava mogućnost pojave senzibilizacije prilikom postupka zavarivanja što može imati za posljedicu pojavu interkristalne korozije.

Posebno su osjetljivi na napetosnu koroziju. U slučaju napetosne korozije kod austenitnih čelika pukotine su najčešće transkristalne (direktno se šire kroz kristal).

Karakteristična područja primjene austenitnih čelika su [11]:

- Cr-Ni-N čelik: uređaji u mljekarama i pivovarama,
- Cr-Ni-Mo-N čelici: uređaji u industriji celuloze, boja, tekstila, tlačne posude povišene postojanosti na koroziju, povišeno postojani uređaji na više koncentracije klora i do 400°C,
- Cr-Ni-Mo-N čelici s 25% Cr i 25% Ni: sumporno kiseli mediji i reducirajući uvjeti primjene,
- Cr-Ni-Mn-Mo-N čelici: uređaji u kontaktu s morskom vodom.

Pojava interkristalne korozije može se spriječiti snižavanjem sadržaja ugljika ispod 0,03% (manja mogućnost stvaranja Cr-karbida). Takvi se čelici označavaju po normi AISI tako da se uz brojčanu oznaku dodaje slovni dodatak L, LC ili ELC (eng. Low Carbon ili Extra Low Carbon). Glavna prednost ove skupine čelika je otpornost na senzibilizaciju tj. interkristalnu koroziju, a glavni nedostatak sniženje čvrstoće i granice razvlačenja zbog manjeg udjela ugljika.

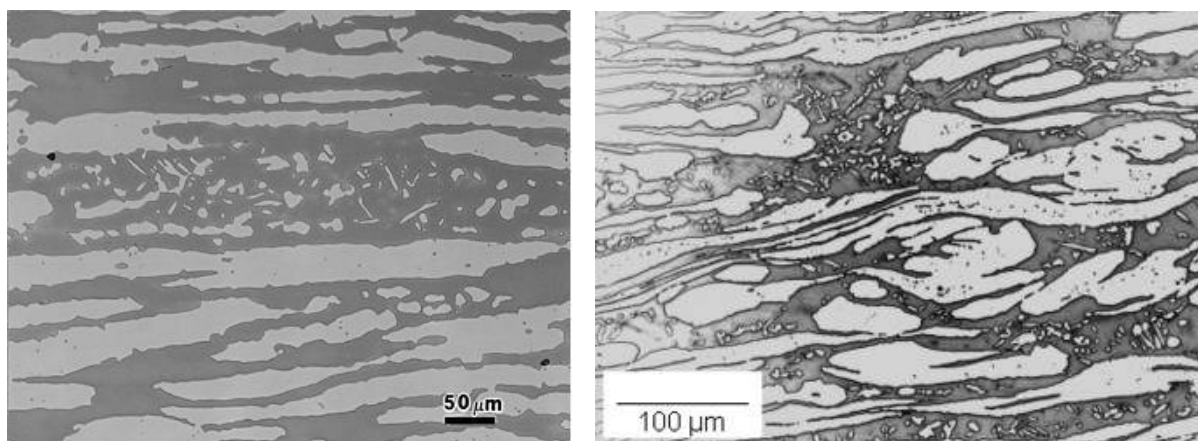
Tablica 4. Primjeri niskougljičnih austenitnih nehrđajućih čelika [8]

Oznaka čelika			Sastav "ostalo", %	Mehanička svojstva				
Oznaka prema VDEh	HRN	AISI		R _m , N/mm ²	R _{p0,2} , N/mm ²	A ₅ , %	Z, %	KV, J
X2CrNi 18 9	Č45701	304 L	-	450-700	175	50	60	85
X2CrNiMo 18 10	Č45703	316 L	2,2Mo	450-700	195	45	60	85
X2CrNiMo 18 12	-	316LC	2,8Mo	450-700	195	45	60	85
X2NiCr 18 16	-	-	-	440-690	175	50	60	85
X2CrNiMo 18 16	-	-	3,5Mo	500-700	195	45	-	85

3.3. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelici

Dupleks čelici posjeduju dvofaznu austenitno-feritnu mikrostrukturu s 40 - 60% ferita.

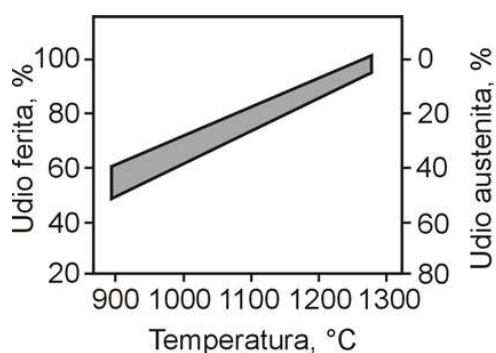
Jedan od glavnih ciljeva legiranja dupleks čelika je održavanje dovoljno visokog udjela austenita, što je posebice važno tijekom zavarivanja (u zoni taljenja zavarenog spoja) [Slika 4].



Slika 4. Mikrostruktura austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [7]

Previsoki udio ferita može uzrokovati sniženje korozijske postojanosti, te pojavu krhkosti.

Omjer austenita i ferita ovisi i o temperaturi toplinske obrade [Slika 5].



Slika 5. Promjena udjela austenita i ferita s temperaturom zagrijavanja [8]

Svojstva austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [9, 11]:

- povećana otpornost prema napetosnoj koroziji (poseban nedostatak austenitnih čelika) i utjecaju klorida,
- postojanost prema interkristalnoj koroziji je viša što je viši sadržaj ferita,
- bolja otpornost na opću i rupičastu koroziju u odnosu na austenitne nehrđajuće čelike,
- čvrstoća je također veća u odnosu na čvrstoću austenitnih čelika,
- teže se stvaraju karbidi Cr_{23}C_6 (krom se otapa u feritu, a ugljik u austenitu),
- intermetalna sigma-faza može nastati u austenitu i feritu,
- primjene na povišenim temperaturama je moguća do maksimalno 250 - 350°C zbog pojave “krhkosti 475” koja se javlja u dupleks čelicima u feritnoj fazi (po istom principu kao i kod feritnih čelika),

- magnetični,
- temperatura primjene je između -50 i $+350^{\circ}\text{C}$.

Svojstva i primjena austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika dani su u tablici [Tablica 4].

Tablica 4. Svojstva i primjena austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [8]

OZNAKA LIJEVA (DIN)	W.Nr.	PRIMJERI PRIMJENE	
G-X 8CrNiN 26 7	1.4347	Povišena svojstva čvrstoće u odnosu na austenitne vrste. Primjena do 300°C	Poboljšana svojstva otpornosti na koroziju u morskoj vodi. Pumpe, brodski propeleri, kemijska industrija
G-X 3 CrNiMoN 26 6 3 G-X 3 CrNiMoCuN 26 6 3	1.4468 1.4515		Povećana otpornost na točkastu koroziju i koroziju u rasporu.
G-X 3 CrNiMoCuN 26 6 3 3	1.4517		Povećana otpornost na neoksidirajuće kiseline, npr. sumporna.
G-X 3 CrNiMoN 25 7 4	1.4469		Uvjeti povišenog parcijalnog tlaka H_2S i/ili povišene temperature u morskoj ili bočatoj vodi
G-X 40 CrNi 27 4	1.4340	U odnosu na vrste legirane kromom (1.4085 i 1.4086), posebno za odljevke složenih oblika i više žilavosti. Za velika kućišta pumpi i kola.	
G-X 40 CrNiMo 27 5	1.4464	U odnosu na 1.4340 povećana otpornost na koroziju. Odljevci izvrgnuti koroziji i trošenju.	

Žarenjem na $870 - 950^{\circ}\text{C}$ mogu se učinkovito ukloniti izlučeni karbidi kroma koji nastaju po granicama ferit/austenit. Nakon takvog žarenja potrebno je provesti hlađenje na zraku ili u ulju radi izbjegavanja nastanka sigma faze i "krhkosti 475".

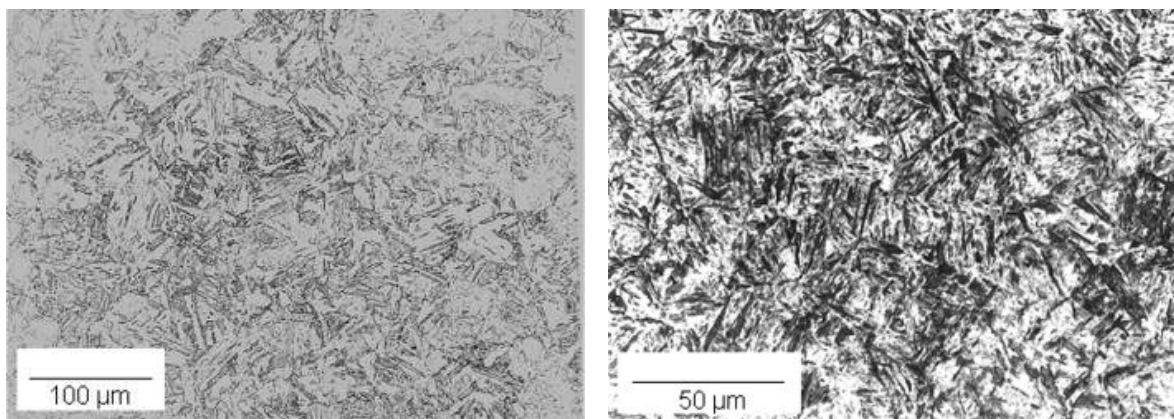
Primjena: izmjenjivači topline, posude pod tlakom, veliki spremnici za transport kemikalija (cisterne), u industriji nafte i plina (crpke, destilatori, desalinizatori, ventili, cjevovodi, pumpe), petrokemijskoj industriji (alati za ekstruziju PVC filma, apsorberi, separatori, izmjenjivači topline), kemijsko-procesnoj industriji (u proizvodnji kiselina, rad s otopinama HF u HNO_3 , uređaji za H_2SO_4 , sapnice), brodogradnji (osovine brodskog vijka, kormila, crpke, grijači, ležajevi), industriji papira (ventili, cijevi regeneracijskih peći, osovine mješača, pročišćavanje vode).

3.4. Martenzitni nehrđajući čelici

Martenzitni nehrđajući čelici, zbog potrebe zakaljivanja, imaju povišeni udio C (0,20-1,0%), te u pravilu iznad 13% Cr (do 18%). Mogu sadržavati i do 1,3% Mo i 2,5% Ni [11].

Feromagnetični su i optimalna mehanička svojstva i korozijska postojanost postiže se kaljenjem na zraku ili u ulju i naknadnim popuštanjem.

Martenzitni čelici kristaliziraju iz taline u delta ferit, a zatim pri hlađenju prelaze u austenit, koji daljnim hlađenjem prelazi u martenzit [Slika 6].



Slika 6. Mikrostruktura martenzitnih nehrđajućih čelika [12]

Mala toplinska vodljivost ovih čelika zahtjeva postepeno ugrijavanje na temperaturu austenitizacije i gašenje u ulju ili vakuumu (i zbog opasnosti od oksidacije). Što je viši %C i %Cr to će biti potrebna viša temperatura austenitizacije da se otopi što više ugljika u austenitu (zbog zakaljivosti) i što više kroma (zbog korozijske postojanosti).

Martenzitni nehrđajući čelici mogu se podijeliti u dvije podskupine [11]:

1. konstrukcijski (sadrže do $\approx 0,25\%$ C, poboljšavaju se, korozijska postojanost) i
2. alatni čelici ($> 0,3\%$ C, nakon kaljenja se nisko popuštaju, otpornosti na abrazijsko trošenje).

Svojstva martenzitnih nehrđajućih čelika [9, 11]:

- osjetljivost prema vodikovoj krhkosti posebno u sulfidnim okolišima,
- imaju lošu otpornost na udarni lom kod sniženih temperatura,
- u odnosu na feritne i austenitne nehrđajuće čelike imaju višu tvrdoću i čvrstoću te otpornost na trošenje,
- mogu se kaliti, jer imaju transformaciju $\gamma \leftrightarrow \alpha$,
- imaju poboljšanu granicu razvlačenja i otpor puzanju pri povišenim temperaturama,
- obično se koriste u poboljšanom stanju.

Svojstva i primjena martenzitnih nehrđajućih čelika dani su u tablici [Tablica 5]:

Tablica 5. Svojstva i primjena martenzitnih nehrđajućih čelika [8]

čelik	posebno postojan	primjeri primjene
X20Cr13 (Č4172)	- na vodu i vodenu paru, na organske kiseline: octenu, mliječnu, voćnu	- kirurški instrumenti (klijesta, pincete) - pribor za jelo: vilice, žlice - strojni dijelovi: osovine, stapajice, ventilni stošci, sapničke igle, turbinske lopatice, “holandski” noževi (za papir)
X20CrMo13	- povišena postojanost u odnosu na X20Cr13 (posebno toplinska)	- kao X20Cr13 ali za radne temperature i do 500°C, za toplinski napregnute opruge
X22CrNi17 (Č4570)	- na organske kiseline kojese javljaju u industriji namirnica, octene kiseline i sapuna, na oksidirajuću razrijeđenu HNO ₃ , postojan na morsku vodu	- osovine, ventili, dijelovi pumpa, dijelovi uređaja u mljekarama, u industriji papira, u proizvodnji kvasca i škroba, za dijelove kompresora
X30Cr13 (Č4173)	- na vodu i paru (samo u kaljenom stanju)	- opruge, vijci (za rad u agresivnoj atmosferi), škare, mjerni alat
X36CrMo17 (alatni)	- u atmosferi aminokiselina, octene kiseline, pa i solne kiseline (PVC)	- dijelovi kalupa za preradbu polimera, kirurški rezní alat, zubarski alat
X42Cr13 (alatni)	- kao X36CrMo17	- kao X36CrMo17, posebno za aminoplaste
X45CrMoV15	- otporan do 500°C	- različiti rezní alati, kirurški skalpeli
X90CrMoV18	- istovremeno vrlo otporan na trošenje i koroziju	- noževi za meso, skalpeli, korozijski postojani kotrljajući ležajevi, sapnice, pribor za jelo otporan na abrazijske praške za čišćenje, britve, žileti

Da bi martenzitni čelik imao povišenu postojanost prema koroziji i zadovoljavajuća mehanička svojstva potrebno je povišiti sadržaj kroma na 17 - 18%. Međutim, porast sadržaja kroma neizbježno dovodi do proširenja područja delta ferita.

To se može izbjeći [11]:

1. povišenjem sadržaja ugljika (nepovoljno se utječe na korozijsku postojanost) ili
2. dodatkom određene količine nikla (1,5 - 2%) koji sužava područje delta ferita.

Ukoliko se sadržaj ugljika smanji ($< 0,10\%$) tada nastaju tzv. **mekomartenzitni nehrđajući čelici** koji spadaju u visokočvrste čelike (granica razvlačenja do 1000N/mm^2). Sniženje mehaničkih svojstava (čvrstoća, granica razvlačenja) u tom slučaju nadomješta se legiranjem s Cr (13 - 18%), Ni (1 - 6%) i Mo ($< 3\%$) [11].

Mekomartenzitni nehrđajući čelici se primjenjuju za izradu dijelova strojeva i aparata izloženih djelovanju nečistog zraka (iznimno djelovanju morske vode), izradu lopatica Peltonovih i Kaplanovih turbina, za valjke u proizvodnji papira, izradu dijelova pumpi (rotori, osovine, lopatice, klizne plohe).

4. KOROZIJSKA POSTOJANOST

Korozija predstavlja razaranje metala ili legura zbog njihovog djelovanja s vanjskim medijem.

Korozijska postojanost predstavlja sposobnost materijala da se suprotstavi negativnom djelovanju korozijskog medija pomoću usporavanja njegovog djelovanja.

Da bi čelik bio korozijski postojan (pasivan) moraju biti ispunjena dva glavna uvjeta [13]:

- legiran s barem 12% Cr i to u čvrstoj otopini (današnji korozijski postojani čelici sadrže i do 30% Cr),
- postojanje homogene monofazne (feritne, austenitne ili martenzitne) mikrostrukture radi izbjegavanja opasnosti od nastanka područja s različitim elektro-potencijalom od potencijala osnovne mase čelika, tj. opasnosti pojave galvanskih članaka u strukturi.

Krom u nehrđajućem čeliku ima veliki afinitet prema kisiku (O_2). Pri standardnim uvjetima u dodiru s kisikom, zrakom ili vodenom parom na površini legure stvara, na molekularnoj razini, vrlo tanki ($0,0025\mu m$), oku nevidljiv, prirodni oksidni film (Cr_2O_3) koji pasivizira površinu i sprečava koroziju. Taj samoobnavljajući "pasivni film" čvrsto prijanja i kemijski je stabilan u uvjetima koji osiguravaju dovoljnu količinu kisika na površini.

Prisutnost specijalnih štetnih karbida $Cr_{23}C_6$ u visokolegiranom Cr-čeliku snižava %Cr u čvrstoj otopini (svakih 0,1% C veže na sebe 1,66% Cr) pa zbog toga korozijski postojani čelici moraju sadržavati što viši maseni %Cr i što manji %C [13].

Pored kroma postojanost prema koroziji povećava se dodatkom nikla. Kombinacijom legiranja kromom i niklom razvijeni su čelici tipa 18/8 (18% Cr i 8% Ni) s austenitnom mikrostrukturom koji su otporni na djelovanje kiselina. Legiranje molibdenom omogućava lakše pasiviziranje te poboljšava korozijsku postojanost i otpornost na jamičastu koroziju Cr-Ni čelika.

Legiranjem jakim karbidotvorcima (npr. titan, niobij) omogućava se izbjegavanje pojave interkristalne korozije.

Općenito vrijedi da skupina korozijski postojanih čelika mora sadržavati [11]:

- a) feritotvorce (alfageni elementi) – Cr, Si, Al, Mo, Nb, Ti, V,
- b) austenitotvorce (gamageni elementi) – Ni, Mn, Co, Cu, N.

Kako trajno pasiviraju u mnogim sredinama, što je uvjetovano visokim sadržajem kroma, tako i redovito depasiviraju u kloridnoj kiselini, u sulfatnoj kiselini srednjih koncentracija, osobito pri povišenim temperaturama te u reduktivnim elektrolitima. Depasivacija (aktivacija) u spomenutim sredinama obično je potpuna pa izaziva bržu ili sporiju opću koroziju.

Pasivno stanje koje jamči korozijsku otpornost, može se pod određenim uvjetima razoriti, što ima za posljedicu pojavu korozijskih procesa, najčešće u obliku usko lokaliziranih korozijskih fenomena.

Zavareni spojevi kod nehrđajućih čelika mogu na konstrukciji predstavljati vrlo ozbiljnu opasnost zbog mogućih korozijskih oštećenja jer su to lokaliteti su izraženim strukturnim i površinskim nehomogenostima i kao takvi predstavljaju "idealno" mjesto za pokretanje korozijskih procesa.

5. OBLICI I SPRIJEČAVANJE KOROZIJE KOD NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Postoji osam osnovnih pojava oblika korozije [14]:

1. opća
2. galvanska (bimetalna)
3. korozija u procjepu
4. rupičasta (pitting)
5. interkristalna (intergranularna)
6. selektivna
7. erozijska
8. napetosna ili korozija uz naprezanje.

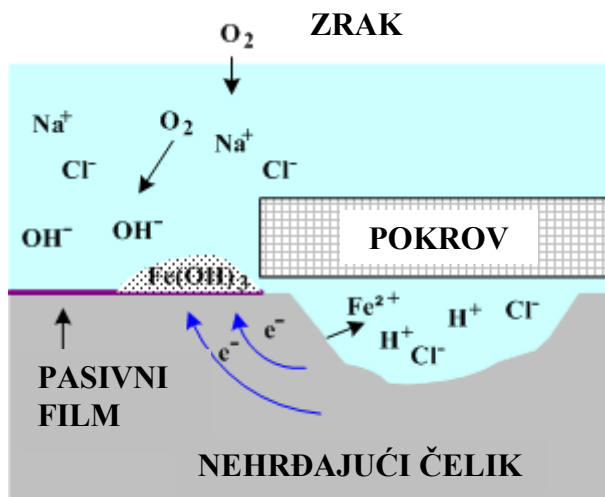
Kod nehrđajućih ili korozijski postojanih čelika može se izdvojiti četiri karakteristična i najčešća pojava oblika korozije: *korozija u procjepu*, *rupičasta*, *interkristalna* i *napetosna korozija*.

5.1. Korozija u procjepu

Konstruktivna rješenja koja imaju za posljedicu nastanak procjepa između pojedinih dijelova konstrukcije izrađene od nehrđajućih čelika mogu dovesti do pojave iniciranja korozijskih procesa isključivo u tom području uslijed nastanka lokalnih članaka diferencijalne aeracije kao i nagomilavanja agresivnih čimbenika iz medija unutar procjepa [15].

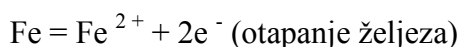
Kod nehrđajućih čelika brojni međusobno povezani čimbenici (metalurški, geometrijski) kao i značajke medija utječu na iniciranje i propagiranje korozije u procjepu.

Prilikom korozije, otpušteni metalni ioni (prvenstveno kroma) dovode unutar procjepa do povećanja kiselosti uslijed niza reakcija hidrolize koje dovode do migracije i nagomilavanja kloridnih iona u mediju unutar procjepa [15].

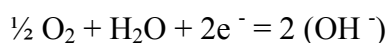


Slika 7. Mehanizam nastanka korozije u procjepu [16]

Anodna reakcije unutar jamice:

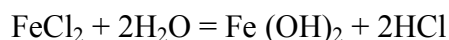


Elektroni putuju do anode prema katodi (pasivna površina) gdje se nastaje katodna reakcija:



Kao rezultat tih reakcija elektrolit u jamici zauzima pozitivan električni naboj u suprotnosti s elektrolitnom koji okružuje jamicu, koji postaje negativno nabijen.

Pozitivno nabijen elektrolit privlači negativne ione klorida Cl^- povećavajući kiselost prema reakciji:



Pri tom pH elektrolita u jamici se smanjuje (povećava se kiselost) od 6 do 2 - 3, što uzrokuje daljnje ubrzanje procesa korozije, donosno sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju jamice.

Kako je za nastanak, održavanje i obnavljanje pasivnog filma nužno neometano prisustvo kisika, svaka nehomogenost (procjep nastao konstrukcijskim rješenjem, pregrubo obrađena površina koja ima za posljedicu nastanak riseva, neuklonjene metalne kapljice nastale zavarivanjem, organska onečišćenja i sl.) mogu dovesti do lokalne depasivacije nehrđajućeg čelika unutar tako stvorenih procjeka te, dodatno, uslijed nepovoljnog omjera anodnih (unutar procjeka) i katodnih područja (ostatak konstrukcije – izvan procjeka) do vrlo velikih brzina razaranja [15].

Smanjenje sklonosti prema koroziji u procjepu postiže se sa [9, 15]:

- odgovarajućim projektnim rješenjima i tehnološkom disciplinom,
- korištenjem čelika s većim udjelima Cr, Mo, N i Cu,
- katodnom zaštitom,
- izbjegavanjem naslaga,
- drenažom,
- izbjegavanjem stagnacije medija (miješanje, cirkulacija, aeracija).

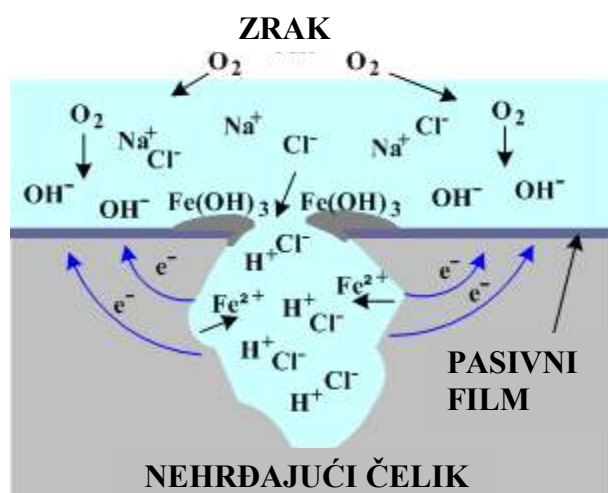
5.2. Rupičasta korozija (pitting)

Rupičasta (pitting) korozija je prema mnogim autorima najčešći oblik elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju popust nehrđajućih čelika.

Ova korozija nastaje u agresivnim elektrolitima, a pritom nastaju korozijski članci s vrlo velikom katodnom (pasivnom) i malom anodnom (aktivnom) površinom.

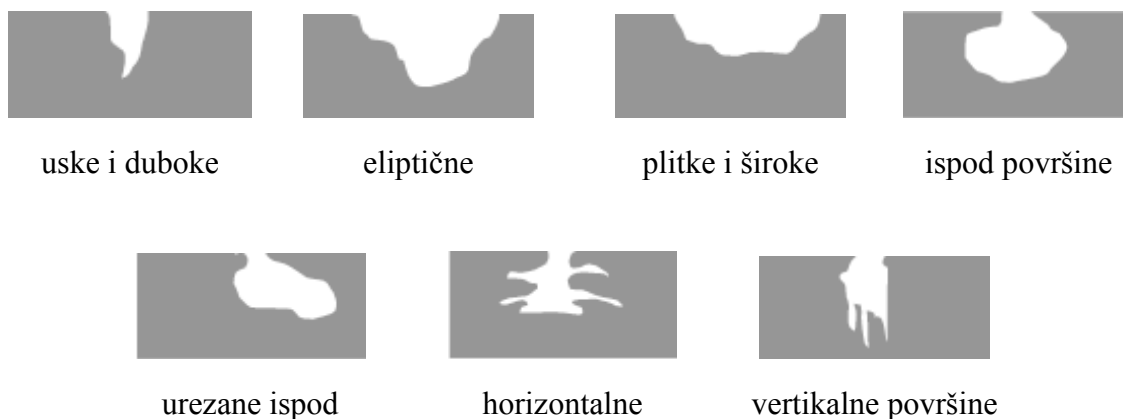
Kloridni ioni u vodenim otopinama specifičan su agresivni čimbenik koji često uzrokuje rupičastu koroziju na takvim materijalima, a slično negativno djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni (Cl⁻, Br⁻, I⁻) koji dovode do razaranja pasivnog filma. Kloridi, koje mnogih autori navode kao najvažnijeg uzročnika lokalnih procesa razaranja, su anioni jake kiseline. Mnogi metalni kationi posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Dodatno, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju [9, 15].

Kemijske reakcije unutar jamice iste su kao i kod korozije u procjepu. Uslijed anodne i katodne reakcije stvara se razlika potencijala jer elektrolit u jamici zauzima pozitivan, a elektrolit koji okružuje jamicu zauzima negativan električni naboj. Pozitivno nabijen elektrolit privlači negativne ione klorida Cl^- . pH elektrolita u jamici se smanjuje (povećava se kiselost) od 6 do 2 - 3, što uzrokuje daljnje ubrzanje procesa korozije, donosno sprečava repasivaciju i potiče daljnju propagaciju jamice [Slika 8].

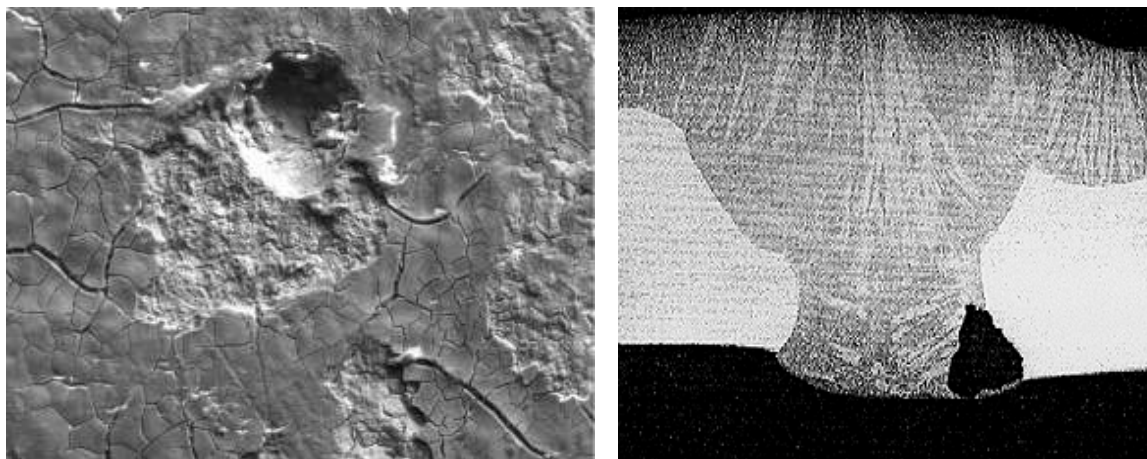


Slika 8. Mehanizam nastanka rupičaste korozije [17]

Rupičasta korozija smatra se autokatalitičkim procesom – jednom kada jamica (pit) nastane i pokrene se korozijski proces dolazi do znatnih promjena u mediju unutar jamice koji postaje osiromašen katodnim reaktantima (npr. otopljenim kisikom), obogaćen metalnim kationima i kloridima [Slika 9, Slika 10].



Slika 9. Oblik rupica kod rupičaste korozije [18]



Slika 10. Primjer oštećenja uzrokovano rupičastom korozijom [19]

Vrlo često, pojava ovog oblika korozije nehrđajućih čelika izazvana je s nastankom područja obojenosti, oksida različitog kemijskog sastava i debljine – tzv. zona toplinskih nijansi (engl. "heat tints ozone"). S obzirom na prirodu (mekanizam) korozijske postojanosti ovih materijala, koji se zasniva na spontano formiranom pasivnom filmu kromovih oksida, ovakva područja obojenosti značajno, negativno utječu na korozijsku otpornost zavarenog spoja [15].

Otpornost na rupičastu koroziju može se procijeniti na osnovi vrijednosti *ekvivalenta-a otpornosti prema pittingu* (pitting resistance equivalent number) ili **PREN** [20] odnosno tzv. djelotvorne sume elemenata (DS) [21]:

- | | |
|--|--|
| a) za feritne nehrđajuće čelike | $\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo}$ |
| b) za austenitne nehrđajuće čelike | $\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 30 \% \text{N}$ |
| c) za austenitno-feritne (dupleks) nehrđajuće čelike | $\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 16 \% \text{N}$ |

Prema iskustvu, umjerenu otpornost na rupičastu koroziju čelik ima uz $\text{PREN} > 25$, a veliku uz $\text{PREN} > 35$ [21].

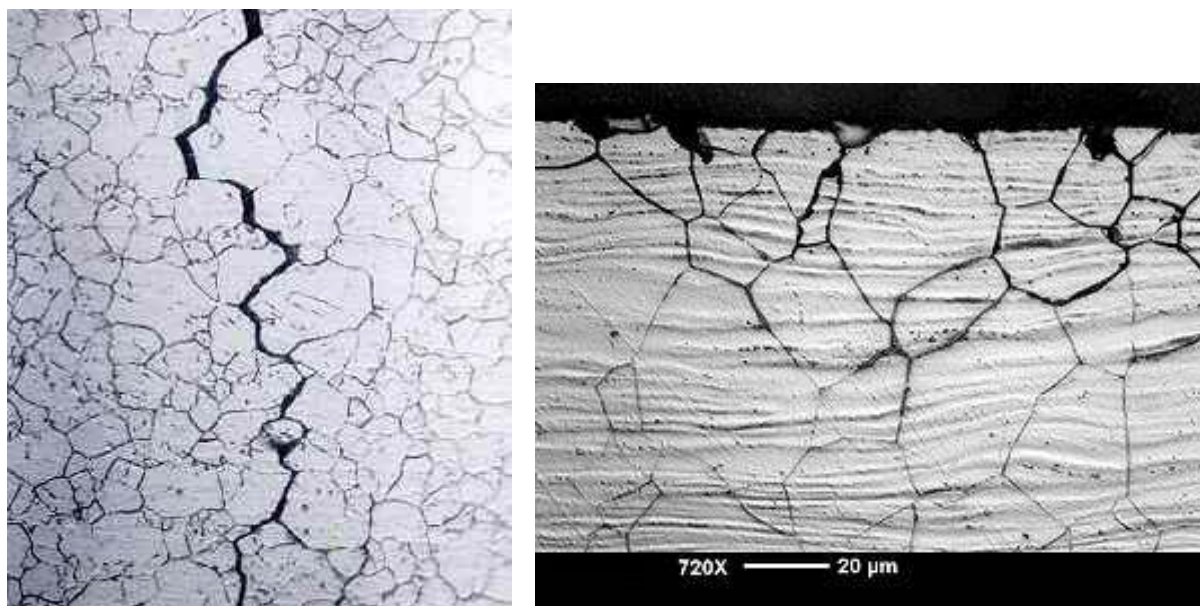
Smanjenje sklonosti prema rupičastoj koroziji postiže se sa [11]:

- povećanjem otpornosti materijala (legiranjem s Cr, Mo, Ni),
- smanjenjem agresivnosti korozijskog okoliša,
- inhibicijom,

- deaeracijom,
- katodnom zaštitom,
- smanjenjem hrapavosti površine (poliranjem),
- čišćenjem površine (mehaničko, kemijsko ili elektrokemijsko),
- naknadnom obradom zavarenih spojeva (mehanička, kemijska ili elektrokemijska).

5.3. Interkristalna korozija (intergranularna)

Interkristalna korozija nastaje ako su na granicama zrna iz nehrđajućim čelicima izlučeni karbidi kroma i željeza, što se događa najbrže između 450 - 850°C (najjače na oko 650°C) ako se žareni materijal naglo ne ohladi u vodi ili u ulju [22]. Takva legura postane nehomogena i korozivno manje stabilna, a zona oko svakog zrna podložna utjecaju medija, pogotovo kiselina [Slika 11].



Slika 11. Primjer oštećenja uzrokovano interkristalnom korozijom [23]

Osim toga, izlučeni karbidi sadrže oko 90% Cr, uslijed čega površina zrna sadrži manje kroma, pa granica zrna postane anodna prema izlučenim karbidima i prema masi metala. Sve to uzrokuje interkristalnu koroziju u čeliku, pogotovu ako sadržaj kroma padne lokalno ispod 12%.

Interkristalna korozija pojavljuje se samo onda ako su nerđajući čelici u tzv. senzibiliziranom stanju kada su na granicama zrna izlučene čestice krom-željezo-karbida (sa 70 do 90% Cr) između kojih se nalazi legura s $< 12\%$ Cr, tj. ispod granice pasivnosti.

Smanjenje sklonosti prema interkristalnoj koroziji postiže se sa [24, 25, 26]:

- desenzibilizacijom toplinskom obradom (ugrijati na $1040 - 1175^{\circ}\text{C}$ u ovisnosti od legure, pri čemu se štetni Cr_{23}C_6 otapa i naglo gasiti u vodi)
- stabilizacijom dodatkom karbidotvoraca Ti ($4 - 6 \times \%C$), Nb ($8 - 10 \times \%C$), Ta ($15 - 17 \times \%C$) koji onemogućavaju spajanje ugljika s kromom te na taj način sprječavaju osiromašenje perifernih zona zrna
- sprečavanjem izlučivanja karbida smanjivanjem sadržaja ugljika ispod $0,03\%$ (onemogućuje se senzibilizacija jer ne može doći do nastajanja Cr-karbida) i sadržaja dušika ispod $0,05\%$ (da se spriječi senzibilizacija intergranularnim izlučivanjem Cr-nitrida).

5.4. Napetosna korozija (korozijska napretnost)

Napetosna korozija je korozijski mehanizam u kojem kombinacija suspektanog materijala, prisutnih vlačnih napretnosti i značajki medija dovode do pojave pukotina u materijalu.

Vrlo je složena pojava podložna utjecajima brojnih čimbenika, a napreduje transkristalno ili interkristalno i nastupit će najčešće na hladno deformiranim lokalitetima, jer tamo zaostaju napretnosti ili u okolini zavarenih spojeva gdje su veća zaostala napretnosti i strukturne promjene.

Napetosti u nerđajućim čelicima uzrokuju slabljenje pasivnog filma olakšavajući depasiviranje, i to napose na mjestima izbijanja defekata rešetke na površinu metala.

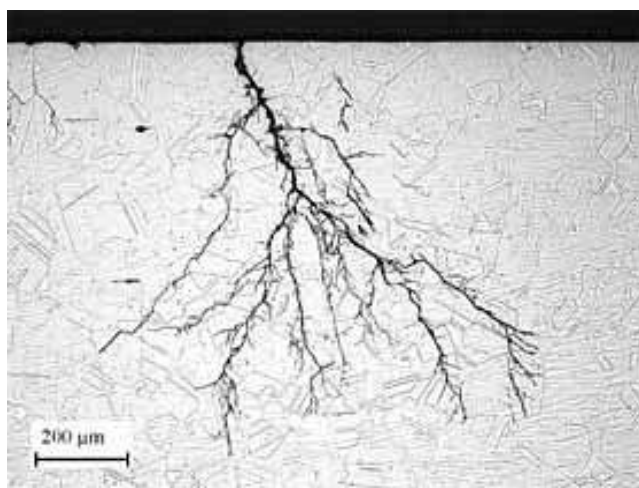
Vrlo često počinje pitingom. Pritom redovito najprije nastaju sitna klinasta žarišta pitinga koja se u početnom razdoblju indukcijskog perioda i inkubacije pojavljuju vrlo sporo. Nakon toga

se na dnu nekih žarišta pojavljuju vlasaste pukotine koje se brzo proširuju i prodiru u materijal, a zatim se međusobno povezuju sve dok ne dođe do krhkog loma.

Ovaj tip korozije se javlja ako su ispunjena sljedeća tri uvjeta [9, 15]:

1. prisutnost vlačne napetosti uzrokovane zaostalim ili radnim naprezanjima,
2. prisutnost klorida ili kisika u mediju i
3. minimalna temperatura od 60°C ispod koje se općenito ne pojavljuje napetosna korozija (osim u izrazito kiseloj otopini).

Napetosna korozija problematična je za predviđanje jer prije pojave pukotina na konstrukciji nema nikakvih naznaka po kojima bi mogli naslutiti njeno iniciranje, pa su otkazi koji nastaju zbog ove vrste korozije neočekivani [Slika 12].



Slika 12. Primjer oštećenja uzrokovanog napetosnom korozijom [27]

Najopasnija oštećenja nehrđajućih čelika uslijed napetosne korozije nastaju gotovo uvijek uz istodobnu interkristalnu koroziju.

Smanjenje sklonosti prema napetosnoj koroziji postiže se sa izbjegavanjem velikih vlažnih naprezanja i napetosti u materijalu. Stoga se napetosti u nehrđajućim čelicima poslije obrade deformiranjem te nakon toplinske obrade i zavarivanja popuštaju žarenjem. Sprečavanje unutrašnjih naprezanja i nastajanje pukotina postiže se grijanjem iznad 850 - 900°C [28].

Sklonost nehrđajućih čelika napetosnoj koroziji može se smanjiti [11]:

- sniženjem sadržaja dušika ispod 0,04%, odnosno povišenjem sadržaja ugljika i bakra,
- katodnom zaštitom uz niske gustoće električne struje,
- deaeracijom,
- sniženjem temperature kloridnih i lužnatih otopina,
- desenzibilizacijom za interkristalnu koroziju,
- dodatkom snažnih pasivatora (npr. kromata), itd.
- zamjenom austenitnih sa austenitno-feritnim (dupleks) nehrđajućim čelicima koji su manje osjetljivi na ovaj tip korozije.

6. ZAVARLJIVOST NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

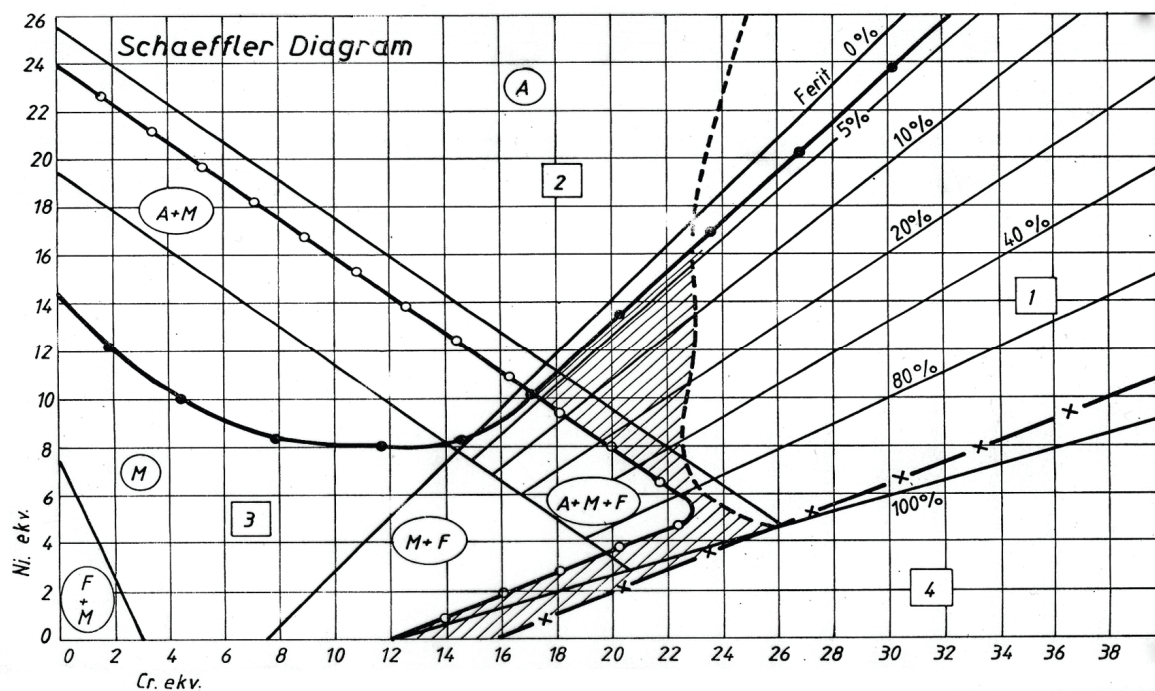
Konstruktivna i tehnološka čvrstoća i pouzdanost proizvoda iz raznovrsnih čelika može se osigurati samo ako u području zavarenog spoja nema krhkih međuslojeva. S obzirom na to, neophodno je kod izbora dodatnog materijala i određivanja stupnja protaljivanja osnovnog materijala ispravno procijeniti strukturu i svojstva pojedinih zona spoja.

Schaeffler-ov dijagram [Slika 13] za gašeno stanje daje uvid u postizivu mikrostrukturu na osnovi kemijskog sastava i pomaže u definiranju strukturnog stanja čelika na osnovi poznavanja:

- Cr-ekvivalenta (Cr_{ekv}) – izražava utjecaj elemenata koji pospješuju stvaranje ferita (α -geni elementi) i
- Ni-ekvivalenta (Ni_{ekv}) – izražava utjecaj elemenata koji pospješuju stvaranje austenita (γ -geni elementi):

$$Cr_{ekv} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb$$

$$Ni_{ekv} = \%Ni + 30 \%C + 0,5 \%Mn$$



Slika 13. Schaeffler-ov dijagram dopunjen DeLongom i M. C. T. Bystramom s prikazom područja strukturne osjetljivosti te šrafiranim područjem prihvatljive zavarljivosti [29]

Osnovna strukturna područja u Schaeffler-ovom strukturnom dijagramu su razgraničena pravcima i označena početnim slovima naziva strukture koja nastaje [29]:

1. osnovni i dodatni materijal koji je u ovom polju na temperaturama 500 – 900°C sklon je pojavi krhke σ -faze
2. osnovni i dodatni materijal koji je u ovom polju iznad 1250°C je sklon stvaranju toplih pukotina (materijal s austenitnom strukturom)
3. krhka martenzitno-austenitna i martenzitno-feritna struktura, izrazita sklonost pojavi hladnih pukotina (ispod 400°C) pa je neophodno predgrijavanje
4. korozijski postojani čelici s vrlo malim sadržajem ugljika koji pri temperaturi iznad 1100°C imaju izrazit rast zrna što rezultira sklonošću pojavi pukotina u zavaru i zoni utjecaja topline (ZUT-u).

Šrafirano područje u dijagramu predstavlja područje optimalnog sastava zavarenog spoja te dobre zavarljivosti.

Postoje značajne razlike [Slika 14] između nehrđajućih i nelegiranih čelika u koeficijentu toplinskog širenja, toplinskoj vodljivosti i električnom otporu (vodljivosti), a o čemu treba voditi računa prilikom konstruiranja sklopova i zavarivanja [30]:

- koeficijent širenja je oko 50% veći kod nehrđajućeg čelika, što znaci da kod zagrijavanja nastaju viša unutarnja naprezanja i lake deformacije,
- koeficijent toplinske vodljivosti je oko 3 puta manji kod nehrđajućeg čelika, što znači da toplina dulje ostaje u zavarenom spoju i što može prouzročiti daljnje probleme,
- električki otpor kod nehrđajućeg čelika je preko 4 puta veći, što znači da se materijal više zagrijava kod prolaza električne struje, a preneseno na dodatni materijal to znači da se žice i elektrode mogu manje strujno opteretiti za isti promjer.

	Ugljični čelik	AISI 304
Tipična boja	sivi-crna	srebrno-siva
Linearni koef. topl. širenja kod 20-800°C ($\times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$)	13	20
Toplinska vodljivost kod 20-100°C (W/m°C)	47	16
El. otpor kod 20°C ($\text{n}\Omega\text{m}$)	150	700
Magnetičnost	da	ne

Slika 14. Razlike između nehrđajućih i nelegiranih čelika [30]

6.1. Pobojenosti uz zavareni spoj ("*heat tints*")

Kao posljedica unošenja topline kod nehrđajućih čelika dolazi do pojave područja tzv. **pobojenosti uz zavareni spoj ("*heat tints*")**.

To je debelo područje oksidnog sloja (Cr, Ni, Fe,...) čiji kemijski sastav i struktura nisu više isti kemijskom sastavu i strukturi okolnog pasivnog filma, a koji je glavna zapreka pokretanju korozijskih procesa. Pored toga ispod područja pobojenosti u materijalu se nalazi tanko područje sa sniženim udjelom Cr, kao osnovnog elementa koji nehrđajućem čeliku daje dobru korozijsku otpornost.

Naime prilikom unošenja topline u metal npr. putem zavarivanja ili nakon toplinske obrade, potiče se difuzija Cr iz osnovnog metala u zonu pobojenosti, a koja se širi sve dok unešena toplina dozvoljava difuziju [31]. Zona pobojenosti je deblja nego zaštitni oksidni film i vrlo je vodljiva.

Njena boja ovisi o njenoj debljini i varira od crvene, plave, ljubičaste do smeđe. Vrlo debeli oksidni sloj je obično crne boje.

Iste nehomogenosti (na i ispod površine) u kombinaciji sa agresivnim sredinama pogoduju pokretanju korozijskih procesa, najčešće rupičaste korozije.

Izgled, intenzitet i karakter nastalih oksidnih slojeva područja pobojenosti imaju različita svojstva, ovisno o [32]:

- osnovnom materijalu,
- postupku zavarivanja,
- unešenoj toplini i
- koncentraciji oksidansa odnosno korištenoj zaštitnoj atmosferi

6.2. Specifičnosti zavarivanja feritnih nehrđajućih čelika

Specifičnosti zavarivanja feritnih nehrđajućih čelika[8]:

- ograničena zavarljivost zbog pogrubljenje strukture ZUT-a i metala zavara
- krhkost.

Da se spriječi povećanje zrna, zavarivanje treba izvoditi na takav način da osnovni materijal, koji se nalazi neposredno uz zavar, što kraće vrijeme provede na temperaturi iznad 1150°C. To se postiže izborom postupka zavarivanja koji će imati manji unos topline, a time i brzo hlađenje.

Kao dodatni materijal za zavarivanje feritnih čelika koriste se [8]:

- istorodni ili
- austenitni dodatni materijal.

Predgrijavanje na oko 200°C može se koristiti pri zavarivanju feritnih čelika s visokim sadržajem Cr i relativno visokim sadržajem C (0,25%), a zbog sklonosti hladnim pukotinama. U ostalim slučajevima predgrijavanje se ne primjenjuje.

Odžarivanje na temperaturi 750 – 850°C i nakon toga brzo hlađenje povećava istezljivost prelazne zone i poboljšava otpornost na interkristalnu koroziju.

6.3. Specifičnosti zavarivanja austenitnih nehrđajućih čelika

Specifičnosti zavarivanja austenitnih nehrđajućih čelika [8]:

- dobro zavarljivi (uz iznimku čelika koji sadrže sumpor ili selen-čelici za strojnu obradu),
- tople pukotine,
- ne predgrijavati.

Potrebno je zavarivati u što hladnijem stanju (malim unošenjem topline), što se postiže slijedećim mjerama:

1. ne predgrijavati !!
2. temperatura između prolaza treba biti što niža, npr. max. 100°C
3. toplinski input treba biti što niži (npr. kod REL zavarivanja duljina izvlačenja elektrode mora biti li velika, širina gusjenice $b \leq 2,5 \times \text{promjer elektrode}$)

Najveći problem predstavlja mogućnost senzibilizacije tj. precipitacije kromovih karbida na granicama zrna u temperaturnom rasponu od 425 – 850°C (najjače na oko 650°C) što dovodi do smanjenja žilavosti i istežljivosti, a ako je prisutan agresivni medij i do pojave interkristalne korozije [32].

Stoga se nakon zavarivanja ovi čelici "gase" toplinskom obradom na 1050 – 1100°C kada se karbidi rastvore, a zatim brzim hlađenjem kroz područje 850 – 450°C se zadržava struktura austenita bez izlučenog Cr na granicama zrna vezanog u Cr-karbid. Za poboljšanje hlađenja ponekad se preporuča i dodatno hlađenje vodom.

Visoki koeficijent toplinske istežljivosti, te sniženi koeficijent toplinske vodljivosti, rezultiraju povećanom sklonošću ka deformacijama kao posljedica zavarivanja.

Skloni su pojavi toplih pukotina u metalu zavora, što se javlja s jedne strane kao posljedica nečistoća u materijalu, te uslijed izražene sklonosti deformacijama odnosno zaostalim naprezanjima.

6.4. Specifičnosti zavarivanja austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika

Specifičnosti zavarivanja austenitno-feritnih (dupleks) nehrđajućih čelika [8]:

- otporni na tople pukotine,
- izvrsna žilavost i duktilnost.

Za zadržavanje dovoljnog udjela austenitne strukture u području zavarenog spoja koriste se dodatni materijali predviđeni za zavarivanje čelika dupleks, a koji su "prelegirani" s nekoliko postotaka nikla u odnosu na dodatni materijal [8, 9].

Pouzvano je utvrđen pozitivan utjecaj na stvaranje austenitne strukture, ukoliko se u zaštitni plin dodaje dušik.

Feritizacija koja je posljedica zavarivanja, u svakom slučaju djeluje štetno, jer povećani udjel feritne strukture (i do 80 i više posto) neminovno dovodi do olakšanog stvaranja krhkih struktura u tom pojasu, do smanjenja korozijske postojanosti.

Feritizirani dio strukture je najkritičnije područje zavarenog spoja od čelika dupleks.

Zavarivanje je nužno izvoditi kontroliranim uvjetima u smislu unosa topline, pa je stoga izuzetno važno imati ispravne parametre zavarivanja!

6.5. Specifičnosti zavarivanja martenzitnih nehrđajućih čelika

Specifičnosti zavarivanja martenzitnih nehrđajućih čelika:

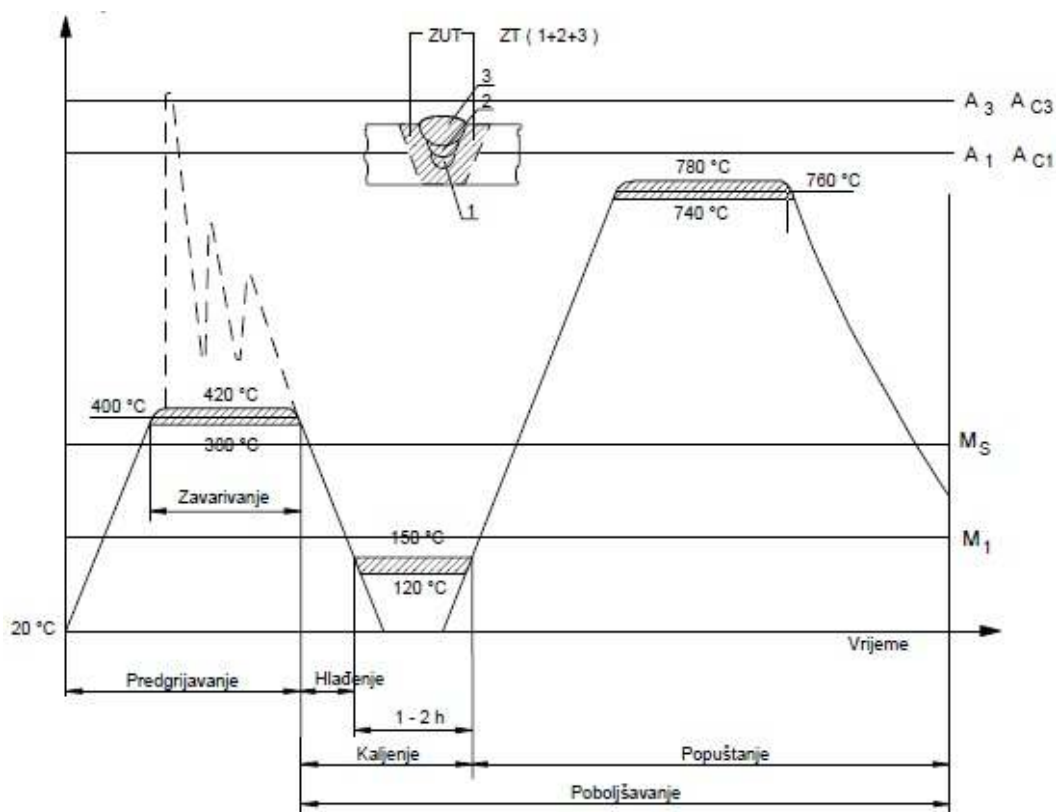
- zavarivanje ovih legura zahtjeva toplinske postupke prije (predgrijavanje) i poslije postupka zavarivanja (popuštanje),
- pojava hladnih pukotina.

Ispravne toplinske operacije pri zavarivanju martenzitnih Cr čelika [Slika 15] [33]:

1. Prije zavarivanja treba obvezno predgrijavati iznad M_s (martenzit start linije), tj. u području austenita npr. $M_s + 50^\circ\text{C}$ (smanjivanje vjerojatnosti za pojavu hladnih pukotina).
2. Zbog izuzetne sklonosti zakaljivanju (čak i pri mirnom hlađenju na zraku) kod ovih čelika je obvezno održavanje temperature između prolaza iznad M_s (martenzit start linije).
3. Nakon zavarivanja, hlađenjem na mirnom zraku dolazi do zakaljivanja ovih čelika. Pa se nakon zavarivanja vrši lagano hlađenje na temperaturu ispod M_f (martenzit finish

linije), npr. $M_f - 20^\circ\text{C}$, te zadržavanje na toj temperaturi 1 - 2h da bi se sav zaostali austenit transformirao u martenzit.

4. Popuštanjem tvrdoće na temperaturi ispod A_{c1} postiže se poboljšano stanje koje je stanje isporuke osnovnog materijala prije zavarivanja.



Slika 15. Ispravne toplinske operacije pri zavarivanju martenzitnih Cr čelika [33]

Za zavarivanje se koriste dodatni materijali [8]:

- isti ili slični osnovnom materijalu (da bi se dobila martenzitnu strukturu nakon zavarivanja) ili
- austenitni ili Inconel dodatni materijali sa sadržajem Cr i Ni za potreban omjer miješanja (kao rezultat spajanja s osnovnim materijalom) odabranog da konačni depozit osigura prihvatljivu količinu austenita koji povećava žilavost i istezljivost zavara.

Primjenom austenitnog dodatnog materijala smanjuje se količina difuzijskog vodika, a time i pojava hladnih pukotina.

6.6. Opća pravila za zavarivanje nehrđajućih čelika

Opća pravila za zavarivanje nehrđajućih čelika su [8, 9, 11, 15]:

1. mjesto zavarivanog spoja mora biti čisto i glatko obrađeno (bez masnoća, vlage, premaza i drugih nečistoća),
2. alati i brusne ploče ne smiju sadržavati karbide već se koriste aluminijski oksidi
3. sredstvo za hlađenje ne smije sadržavati klor,
4. pjeskarenje s čistim pijeskom,
5. feritni i martenzitni čelici se obavezno predgrijavaju,
6. odabir dodatnog materijala je vrlo važan.

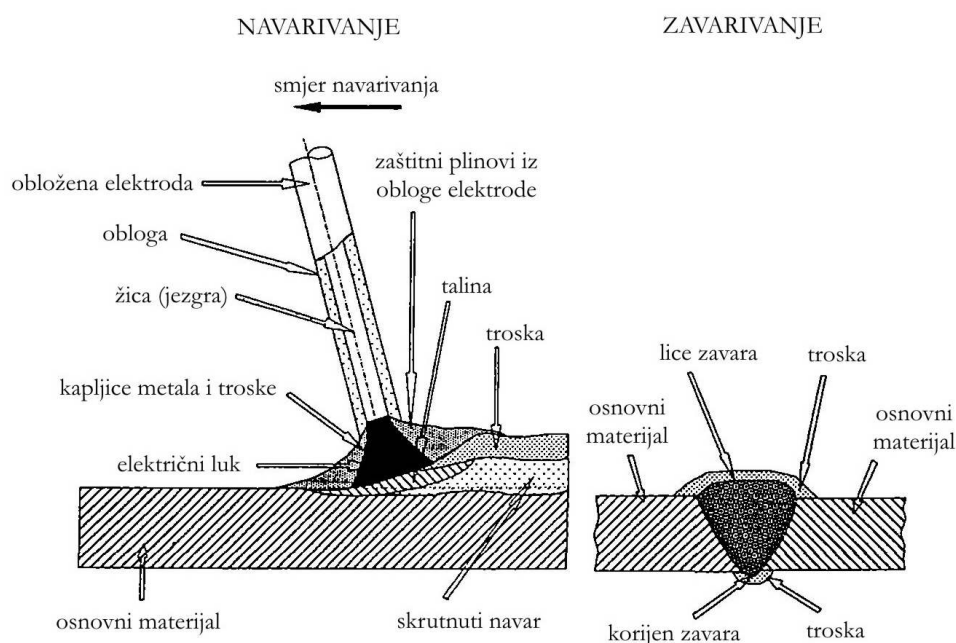
7. POSTUPCI ZAVARIVANJA NEHRĐAJUĆIH ČELIKA

Uobičajeni postupci koji se koriste prilikom zavarivanja nehrđajućih čelika su:

1. ručno elektrolučno obloženim elektrodama (**REL**)
2. netaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plina (**TIG**)
3. taljivom elektrodom (žicom) u zaštiti inertnog plina (**MIG**)

7.1. REL

Ručno elektrolučno zavarivanje (kratica: REL), točnije izraženo ručno elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom (engl. *Manual Metal Arc Welding* – MMA) ili elektrolučno zavarivanje obloženom elektrodom (engl. *Shielded Metal Arc Welding* – SMAW) je postupak zavarivanja gdje se kao dodatni materijal koristi obložena elektroda, čija obloga stvara zaštitu zavara od oksidacije i zagađivanja stvaranjem ugljikovog dioksida (CO_2) [Slika 16].



Slika 16. Shematski prikaz REL postupka zavarivanja [34]

Električni luk se uspostavlja kratkim spojem između taljive obložene elektrode i radnog komada čime započinje taljenje iste, prijenos metala u zavareni spoj i formiranje zavara.

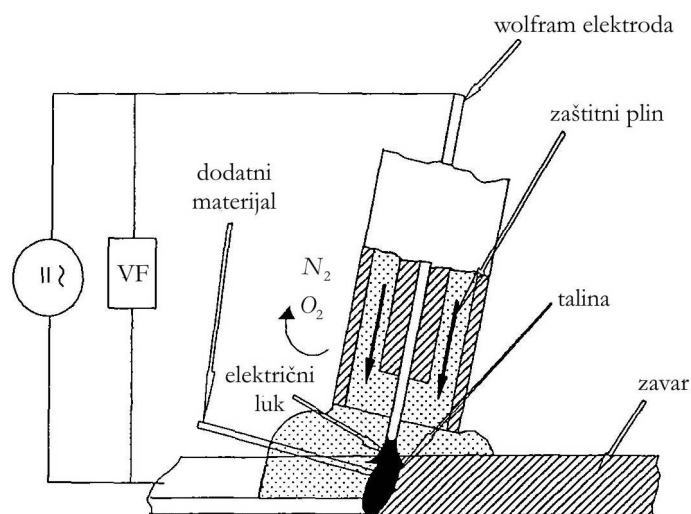
Glavni parametri kod ručnog elektrolučnog zavarivanja su [35]:

1. napon zavarivanja (U), koji se tijekom zavarivanja orijentacijski kreće od 18 do 26V,
2. jakost struje zavarivanja (I), koja se pri zavarivanju kreće ovisno o promjeru elektrode (orijentacijske vrijednosti od 40 do 50 x promjer elektrode [mm] = x A),
3. brzina zavarivanja (v), koja se kreće ovisno o primijenjenoj tehnici zavarivanja (povlačenje ili njihanje elektrode), promjeru elektrode i parametrima zavarivanja, orijentacijski od 1,5 do 2,5mm/s,
4. napon praznog hoda je najčešće 60V,
5. stupanj iskorištenja energije za taljenje je od 0,75 do 0,85,
6. relativno male brzine zavarivanja - orijentacijski 1,5 do 2kg/depozita na sat.

Elektrode za visokolegirane čelike treba sušiti na temperaturi između 200 i 250°C u trajanju 3h. Preporučuje se postepeno zagrijavanje i hlađenje istih.

7.2. TIG

Zavarivanje TIG postupkom (engl. Tungsten Inert Gas) ili elektrolučno zavarivanje netaljivom elektrodom u zaštiti inertnog plinom (engl. *Gas Tungsten Arc Welding* – GTAW), je ručni postupak zavarivanja u neutralnom zaštitnom plinu ili neutralnoj smjesi plinova, koji koristi netaljivu volframovu elektrodu i po potrebi dodatni materijal [Slika 17].



Slika 17. Shematski prikaz TIG postupka zavarivanja [34]

Svojstvo ovog postupka je stabilan električni luk i visoko kvalitetan zavar, ali zahtjeva izuzetne vještine zavarivača i relativno je spor (količina rastaljenog dodatnog materijala od 0,3 do 0,8kg/h) [35].

Zavarivanje nehrđajućih čelika se vrši istosmjernom strujom (DC) sa elektrodom na minus (-) polu [Tablica 6].

Tablica 6. Parametri zavarivanja visokolegiranih čelika TIG postupom [36]

debljina komada [mm]	Ø elektrode [mm]	Ø žice [mm]	struja [A]	protok plina [l/min]	broj prolaza	brzina zavarivanja [cm/min]
0,6	1,0	bez	15-25	3	1	30-40
1,0	1,0 – 1,6	1,0 – 1,5	25-80	4	1	25-30
2,0	1,6	1,5 – 2	80-110	4	1	25-30
3,0	2,4	2 – 3	100-150	4	1	25-30
4,0	2,4	3	120-200	5	1	25
5	3,2	3 – 4	200-250	5	1	25
6	3,2	4	200-250	6	2	25

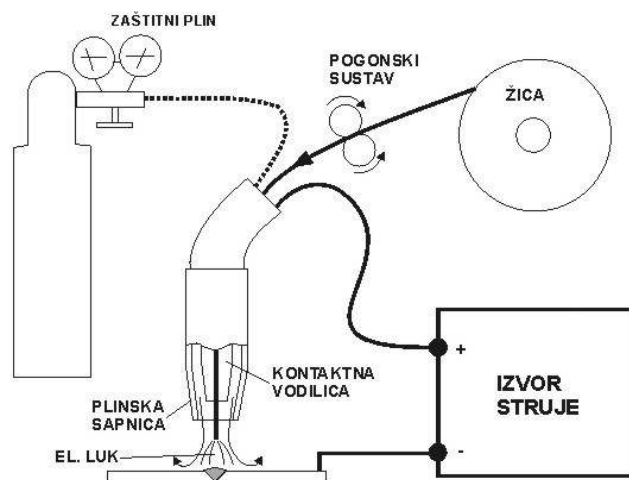
Napon zavarivanja od 12 do 20V i ovisi o jakosti struje i upotrijebljenom zaštitnom plinu. Zaštitni plin je najčešće 100% Ar.

Za zavarivanje limova do debljine 3mm koristiti se "I" priprema spojeva.

Da bi se naličje zavara zaštitilo od utjecaja plinova iz zraka te da bi se korijen pravilno formirao potrebna je dodatna zaštita korijenskog prolaza sa druge strane i za nju se uobičajeno koristi 100% Ar.

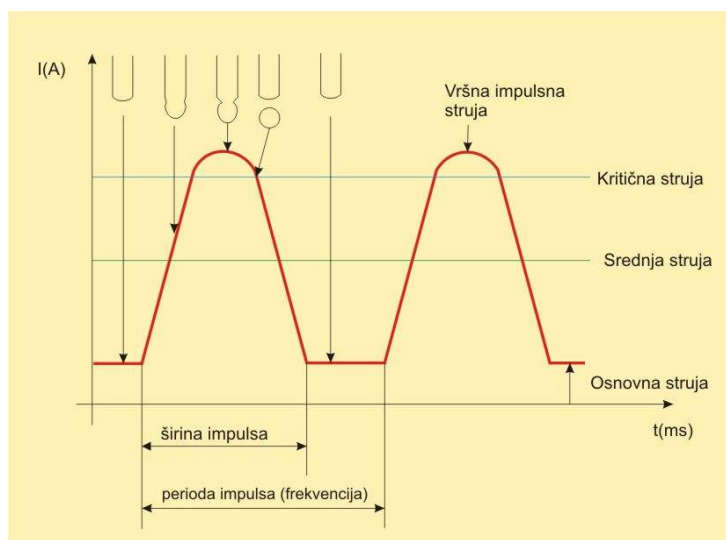
7.3. MIG

Zavarivanje MIG postupkom (engl. *Metal Inert Gas*) ili elektrolučno zavarivanje taljivom žicom u zaštiti neutralnog (inertnog) plinom (engl. *Gas Metal Arc Welding – GMAW*), je postupak zavarivanja taljenjem, gdje se električki luk uspostavlja i održava između taljive žice i radnog komada koji se zavaruje [Slika 18].



Slika 18. Shematski prikaz MIG postupka zavarivanja [30]

S obzirom da veliko unošenje energije stvara probleme kod zavarivanja nehrđajućih čelika jedno od rješenja je zavarivanje impulsnim lukom [Slika 19].



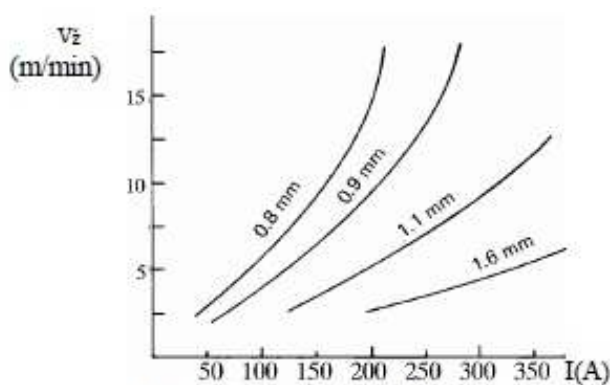
Slika 19. Grafički prikaz impulsnog postupka i načina otkidanja kapljice [30]

Kod ovog postupka izvor struje generira promjenljiv oblik struje (impuls) koji omogućava otkidanje samo jedne kapljice tijekom impulsa, a količina prijenosa materijala se regulira promjerom žice i brojem impulsa (frekvencijom).

Karakterizira ga mogućnost kvalitetnog zavarivanja materijala s kontrolom unosa energije praktički bez rasprskavanja, te odlične mogućnosti automatizacije.

Radi osiguranja pravilnijeg izgleda zavora, veće penetracije, manje visine zavora, kao i postizanja veće brzine zavarivanja, umjesto čistog argona koriste se mješavine plinova. Uobičajeno je korištenje mješavina $\text{Ar} + 1 - 3 \% \text{O}_2$, kao i $\text{Ar} + 2 - 3 \% \text{CO}_2$ kao zaštitnog plina, dok se za zaštitu korijena od oksidacije uobičajeno koristi samo Ar.

Zbog povećanja učinkovitosti pri zavarivanju proizvoda od nelegiranih konstrukcijskih čelika, gdje god je moguće koristi se što veća jakost struje uz odgovarajući napon električnog luka i promjer žice za zavarivanje. Jakost struje (I) i brzina dovođenja elektrodne žice (v_z), odnosno brzina zavarivanja izravno utječu na količinu unesene topline u procesu zavarivanja, stoga treba voditi računa o debljini materijala i broju prolaza [Slika 20].



Slika 20. Zavisnost brzine dovođenja elektrodne žice i jakosti struje za različite promjere žice za zavarivanje [37]

Od debljine 1 – 4mm priprema spoja može biti "I", dok kod većih debljina preporučljivo je koristiti "V" ili "X" pripremu spoja. Pri tome otvor žlijeba je manji nego kod REL i TIG zavarivanja.

8. NAKNADNA OBRADA ZAVARENIH SPOJEVA

8.1. Uzroci nastanka korozijskih oštećenja na površini nehrđajućih čelika

Dobro stanje površine nehrđajućeg čelika posebno dolazi do izražaja prilikom uporabe ovih materijala za fasade, kao i tamo gdje se postavljaju visoki higijenski zahtjevi, a osim toga značajno djeluje i na korozijsku postojanost. Kisik u zraku ili u vodenim otopinama u normalnim je slučajevima dovoljan za ostvarivanje i održavanje pasivnog sloja. Proces ostvarivanja pasivnog sloja može biti onemogućen zbog poremećaja i pogrešaka na površini ili nečistoća nastalih uslijed obrade materijala.

Uobičajene pogreške (nehomogenosti površine) kod nehrđajućih čelika su [38]:

1. **Pobojanost čelika** – Cr osiromašeno područje uz samu površinu čelika, prilikom konvencionalnih postupaka zavarivanja vrlo je tanko, te se zajedno s pobjanošću čelika da vrlo lako odstraniti. Nužno je ukloniti ovaj sloj sa ciljem ponovne lokalne korozijske postojanosti.
2. **Pogreške zavarenog spoja** – Nedovoljna provarenost zavarenog spoja, ugorine, pore, uključine troske, štrcanje metalnih kapi, oštećenja od uspostavljanja električnog luka uobičajene su pogreške koje se javljaju kao posljedica zavarivanja. Iste utječu kako na mehanička svojstva i na ostvarivanje zahtjevnice čiste površine, tako i na lokalnu korozijsku postojanost, odnosno na pokretanje pojava korozijskih oštećenja. Potrebno ih je ukloniti brušenjem ili se naknadno popravljaju nekom od tehnika zavarivanja.
3. **Onečišćenje površine željezom** – Čestice željezne prašine mogu se tijekom strojne obrade (valjanje, savijanje, rezanje, brušenje,...) s alata koji su ranije upotrebljavani za obradu niskolegiranih i nelegiranih čelika, kao i tijekom transporta ili skladištenja sa raznorodnim materijalima nakupiti na površini nehrđajućeg čelika. U vlažnoj atmosferi dolazi do njihove korozije, čime značajno oštećuju pasivni sloj, a posljedica je smanjenje korozijske postojanosti.
4. **Hrapava površina** – Neravni zavari kao i površine koje su pregrubo obrađene ili obrušene uzrokuju nastanak "grube" hrapave površine. Različite nakupine se lako

smještaju na takvoj površini i smanjuju korozijsku postojanost. Grubo brušenje dovodi i do zaostalih naprezanja, a time i do povećanja opasnosti od napetosne i rupičaste korozije.

5. **Organska onečišćenja** – Različita organska onečišćenja, koja svoje porijeklo imaju u primijenjenim sredstvima za hlađenje i podmazivanje, različitim uljima ili bojama, ostacima ljepila, a ponekad i u otiscima prstiju mogu u agresivnim sredstvima uzrokovati koroziju u procijepu. Naime, ova onečišćenja lokalno onemogućuju dovoljno prisustvo kisika, koji je nužan za nastanak i održanje pasivnog filma, te dolazi do nehomogenosti u istom, a u kombinaciji s agresivnim medijem dovodi do nastanka korozije u procijepu.

Ista onemogućuju naknadnu kemijsku obradu nagrizanjem jer kiseline koje se primjenjuju pri tim postupcima djeluju samo na anorganska onečišćenja.

Daju se ukloniti prikladnim sredstvima za čišćenje i odmašćivanje, otopinama bez klora, itd., a u jednostavnijim slučajevima i ispiranjem vodom pod visokim pritiskom.

Iz pobrojanih pogrešaka proizlazi da korozijska postojanost značajno ovisi o stanju površine, a to se pogotovo odnosi na područje zavarenog spoja, u kome osim prisutnih nejednolikosti na samoj površini materijala postoje i strukturne nehomogenosti u odnosu na osnovni metal. Tako područje zavarenog spoja predstavlja kritično područje neke konstrukcije ili nekog njezinog dijela izrađenog od nehrđajućeg čelika.

Zbog smanjenja postojanosti spram pojedinih tipova lokalne korozije nužno je provesti naknadnu obradu površine materijala.

8.2. Tehnike naknadne obrade površina kod nehrđajućih čelika

Tehnike obrade površine nakon zavarivanja obuhvaćaju metode pomoću kojih je s površine nehrđajućeg čelika moguće ukloniti nastale nehomogenosti kako bi se uspostavila prvobitna svojstva korozijske postojanosti. Ovisno o obliku, količini i tipu nastalih promjena – nehomogenosti, te traženoj kakvoći površine zavarenog dijela ili konstrukcije moguće je primijeniti jednu od tehnika naknadne obrade površine.

Vrlo često kod obrade zavarenih spojeva izvode se kombinacije ovih tehnika iz razloga što primjenom samo jedne od njih nije moguće u dovoljnoj mjeri ukloniti sve promjene – oštećenja nastala prilikom izradbe konstrukcije zavarivanjem.

Obično se prednost daje kemijskim metodama obrade iz razloga što većina mehaničkih postupaka ima za posljedicu pogrubljenje površine. Osim toga, mnogo je lakše spriječiti onečišćenje površine prilikom kemijskog čišćenja. Zakonski propisi o zaštiti okoliša, zaštiti na radu, kao i problemi povezani s neutralizacijom otpadnih voda su s druge strane čimbenici, koji mogu ograničiti primjenu kemijskih metoda.

Tehnike naknadne obrade površina kod nehrđajućih čelika su:

1. mehanička,
2. kemijska i
3. elektrokemijska.

8.2.1. *Mehanička obrada*

Postupak obrade nužan ukoliko se s površine zavarenog spoja želi ukloniti pogreške nastale samim postupkom zavarivanja (kapljice, troska,...), nadvišenje zavarenog spoja, te pobojenost u području zavarenog spoja. To je grublja i jeftina obrada.

U ove postupke obrade ubrajaju se [38]:

1. **Brušenje** – U većini slučajeva jedina pogodna metoda za uklanjanje pogrešaka u zavarenim spojevima i uklanjanje dubokih ogrebotina. Najčešće se upotrebljava brušenje kružnom brusnom pločom, a pritom se treba obratiti pažnja da:
 - brusni alat bude samo za obradu nehrđajućih čelika,
 - izbjegavati pregrube brusne ploče
 - površine ne pregrijavati
 - ukloniti cijelu pogrešku – oštećenje.
2. **Obrada mlazom** – Kao abraziv najčešće se upotrebljavaju zrnca pijeska ili staklene kuglice. Prikadno za uklanjanje oksida nastalih pri povišenim temperaturama, kao i željeznih onečišćenja.

Treba obratiti pažnju da abraziv bude potpuno čist, odnosno da ranije nije korišten za obradu nelegiranih ili niskolegiranih čelika.

Primjenom ovog postupka dodatno nastaju tlačna naprezanja na površini koja pozitivno utječu na otpornost napetosnoj koroziji i umoru materijala.

3. **Četkanje** – Pomoću četki sa žicama od nehrđajućih čelika ili polimera primjenjiva je metoda za uklanjanje pobojenosti. S obzirom da malo utječe na stanje površine metala, ne predstavlja garanciju da je u potpunosti uklonjen Cr osiromašen površinski sloj.

Kao i kod svih metoda mehaničke obrade treba paziti da alat nije ranije korišten za obradu nelegiranih ili niskolegiranih čelika.

Mehanička metoda obrade površine, najčešće, može poslužiti tek kao postupak predobrade za naknadnu kemijsku ili elektrokemijsku obradu.

8.2.2. *Kemijska obrada*

Metoda se temelji na kontroliranom otapanju nehomogenih površinskih slojeva te ponovnoj uspostavi pasivnog filma. Kemikalije uzrokuju u površinskom sloju kontroliranu koroziju te dovode time do odnošenja korozijski nepostojanih površinskih područja, kao što je npr. sloj siromašan kromom.

To se postiže pomoću sredstava za nagrizzanje koje sadrže dušičnu (HNO_3) i fluorovodičnu (HF) kiselinu.

Moguća je primjena različitih metoda nagrizzanja ("bajcanja") [38]:

1. premazivanjem kiselim pastama,
2. naštrecavanjem ili
3. uranjanjem u kupki.

Za uspješnu primjenu kemijske obrade važni su slijedeći čimbenici [38]:

- površina – mora biti bez organskih onečišćenja
- temperatura – učinak temperatura vrlo se povećava sa povišenjem temperature
- sastav i koncentracija smjese kiselina

- materijal – visokolegirani i korozijski postojani materijali zahtjevaju agresivnije mješavine kiselina
- vrsta i debljina oksidnog sloja
- svojstva površine – gruba površina teže je obradiva kemijskom obradom od glatke.

8.2.2.1. Pasivacija

Provodi se na isti način kao i "bajcanje" s razlikom da se kao otopina koristi dušična ili limunska kiselina koja se nanosi uranjanjem ili naštrcavanjem [38][39].

Postupak osnažuje pasivni sloj i posebno je važan nakon mehaničkog čišćenja i obrade koji uvijek sa sobom nose opasnost onečišćenja površine željezom. Stoga se preporuča naknadno izvođenje pasiviranja površine nakon mehaničke obrade, a u ponekim slučajevima i nakon provedene kemijske obrade nagrivanjem [38].

8.2.3. Elektrokemijska obrada

Primjenom elektrokemijske obrade osigurava se optimalna korozijska postojanost. Postiže se visokosjajna površina materijala, a što je najvažnije dolazi do smanjenja površinske hrapavosti te je moguće ispuniti visoke higijenske zahtjeve. Ujedno to je i najkvalitetnija i najskuplja obrada.

U osnovi se ne razlikuje od kemijske obrade. Uz djelovanje izmjenične električne struje relativno niskog napona (od 8 do 50V) i pogodnog elektrolita (mješavina fosforne i sumporne kiseline) s površine materijala se otapaju prisutna oštećenja, prvenstveno pobojanost površine, ostavljajući zaglađenu površinu koja je korozijski otpornija [39].

Neke prednosti elektrokemijske obrade:

- eliminira površinske mikro-pukotine
- produkt je svijetlo glatka, metalno čista površina bez napetosti i otpornija na koroziju
- može se primijeniti na složenim oblicima
- nakon elektrokemijske obrade smanjeno je zadržavanje i nakupljanje nečistoća i bakterija na površini tretiranog materijala.

9. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu su se na dva uzroka izuzeta iz konstrukcija načinjenih od nehrđajućih čelika oštećenih korozijom provela ispitivanja u cilju utvrđivanja uzroka pojave korozije.

Ispitivanja su provedena na:

1. segmentu cjevovoda iz postrojenja za desalinizaciju i
2. donjoj podnica spremnika toplinske pumpe.

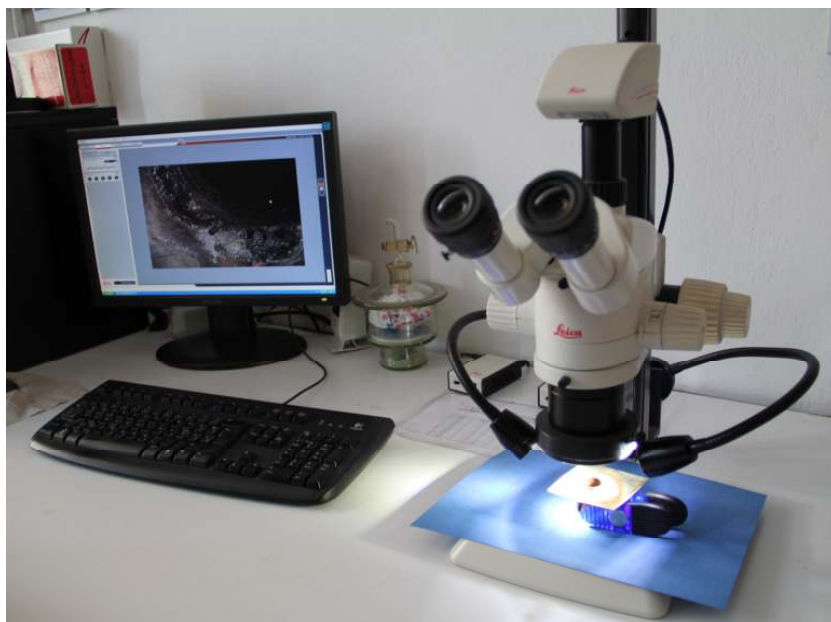
Na njima su provedena slijedeća ispitivanja:

1. vizualni pregled,
2. određivanje kemijskog sastava spektrometrijskim ispitivanjem florescentnim X-zrakama [Slika 21],



Slika 21. Prijenosni uređaj za kemijsku analizu materijala [40]

3. nerazorno ispitivanje radiografskom metodom (u Laboratoriju za nerazorna ispitivanja na FSB-u) i
4. nakon izrezivanja uzoraka provedena su stereomikroskopska ispitivanja (u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u) [Slika 22]



Slika 22. Stereomikroskop Laica MZ6 u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u

5. mjerenje udjela δ -ferita - %FG (u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u) [Slika 23]



Slika 23. Uređaj za mjerenje δ -ferita FERRITEGEHALTMESSE 1.054 u Laboratoriju za zaštitu materijala na FSB-u

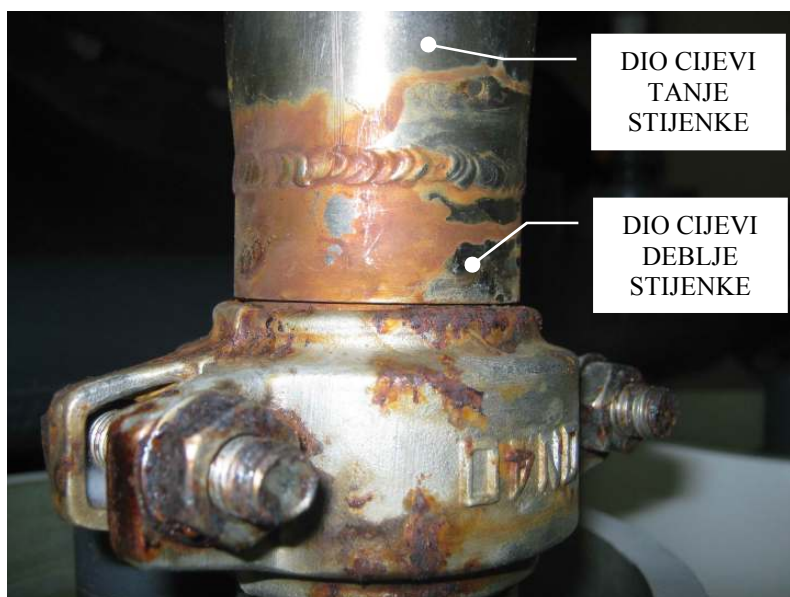
9.1. Segment cjevovoda iz postrojenja za desalinizaciju

Uzorak oštećenog cjevovoda je izuzet iz postrojenja za desalinizaciju [Slika 24] koje je bilo u upotrebi manje od godinu dana.



Slika 24. Postrojenje za desalinizaciju iz kojeg je izuzet segment cjevovoda

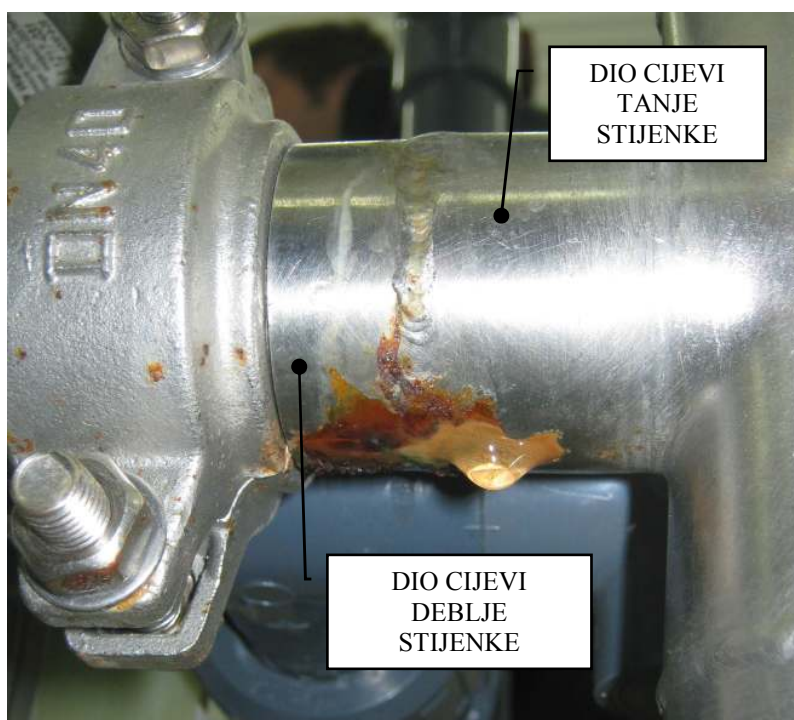
Korozijska oštećenja na postrojenju su se pojavila i na dijelu cijevi deblje stijenke [Slika 25] i na spojevima dvije cijevi u području dodira sa rastavljivim steznim brtvenim spojevima [Slika 26] i na zavaru između dva dijela cijevi različite debljine stijenke [Slika 27].



Slika 25. Detalj postrojenja za desalinizaciju sa korozijskim oštećenjem na samom dijelu cijevi deblje stijenke



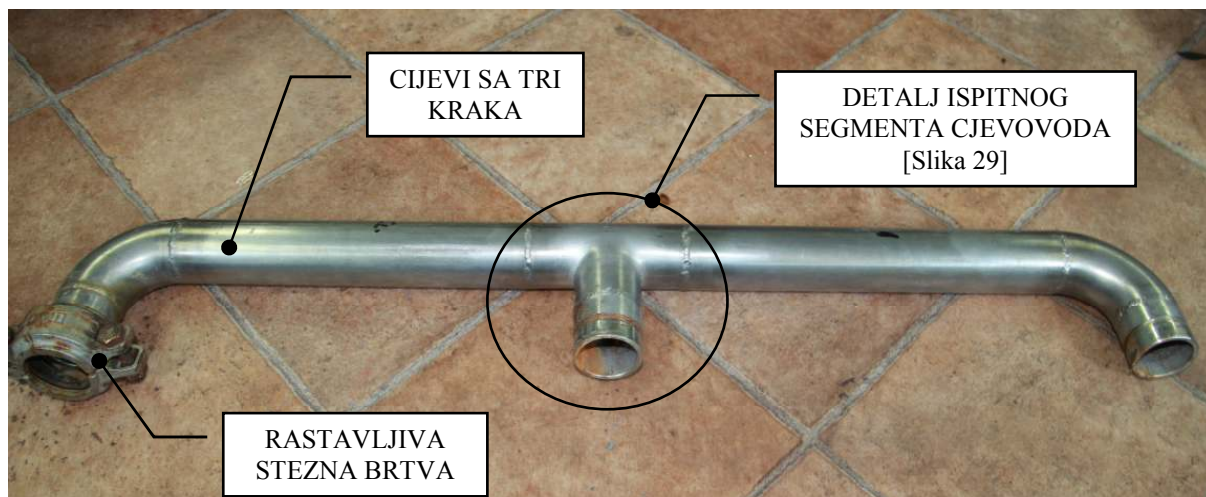
Slika 26. Detalj postrojenja za desalinizaciju sa korozijskim oštećenjem na spojevima dvije cijevi u području dodira sa rastavljivim steznim brtvenim spojevima



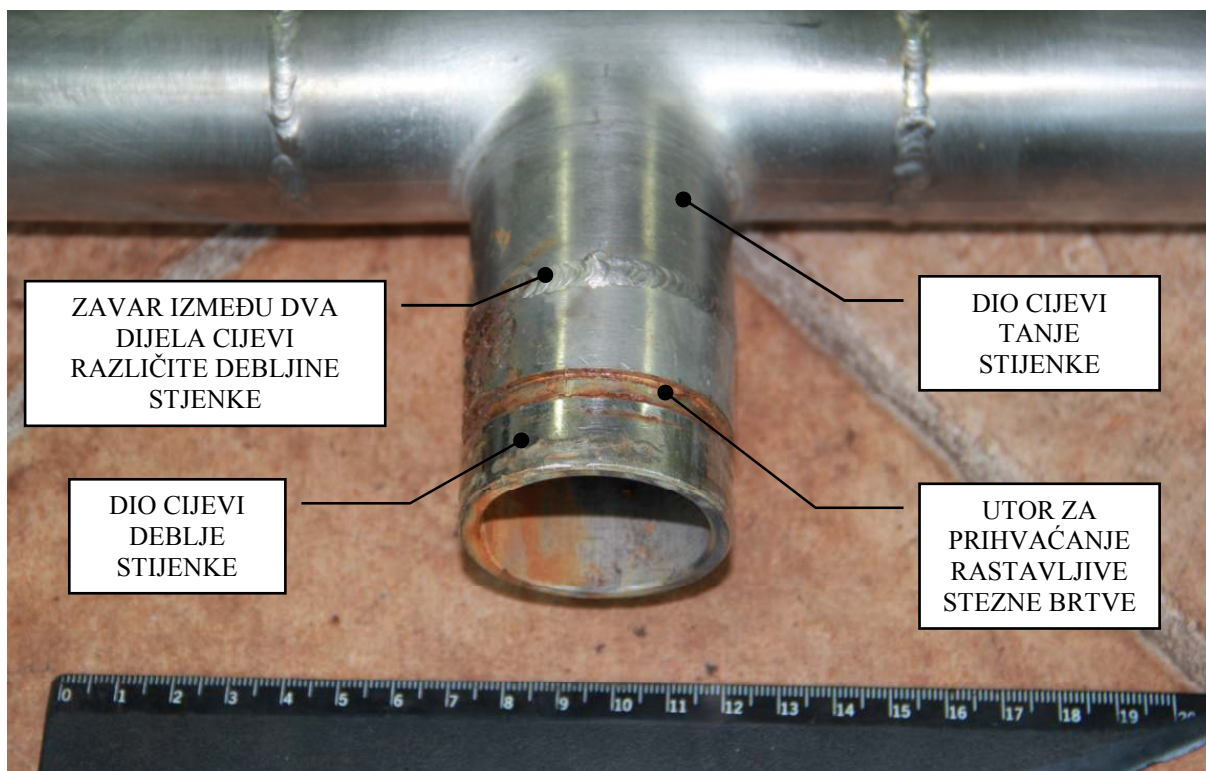
Slika 27. Detalj postrojenja za desalinizaciju sa korozijskim oštećenjem i propuštanjem na zavaru između dva dijela osnovnih materijala različite debljine stijenke i različitog kemijskog sastava

9.1.1. Vizualni pregled

Ispitni uzorak segmenta cjevovoda, sastoji se od cijevi sa tri kraka na kojima je zavaren dio sa debljom stjenkom koji ujedno posjeduje utor za prihvaćanje rastavljive stezne brtve [Slika 28, Slika 29]. Sva tri dijela su napravljena iz nehrđajućeg čelika.



Slika 28. Ispitni segment cjevovoda



Slika 29. Detalj ispitnog segmenta cjevovoda

Detalji ispitnog segmenta sa vizualno uočenim korozivskim oštećenjima na vanjskim i unutarnjim stjenkama cijevi prikazani su na slikama [Slika 30, Slika 31].



Slika 30. Detalj ispitnog segmenta sa korozivskim oštećenjem na rastavljivom steznom brtvenom spoju



Slika 31. Detalj ispitnog segmenta sa korozijskim oštećenjem u dijelu cijevi sa debljom stjenkom

Na slici prikazano je utvrđeno oštećenje nastalo ispod rastavljive stezne brtve s gumenim brtvilom koje po svom karakteru predstavlja oštećenje nastalo uslijed korozije u procjepu [Slika 32].



Slika 32. Detalj ispitnog segmenta sa korozijskim oštećenjem ispod stezne brtve na dijelu cijevi sa debljom stjenkom

9.1.2. Određivanja kemijskog sastava spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama

Spektrometrijska ispitivanja fluorescentnim X-zrakama provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala korištenjem prijenosnog uređaja Olympus InnovX [Slika 33].



Slika 33. Spektrometrijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama segmenta cjevovoda

Spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama utvrđeno je da:

1. segment cjevovoda sa tanjom stjenkom načinjen je od nehrđajućeg čelika AISI 316 kemijskog sastava [Tablica 7]:

Tablica 7. Kemijski sastav segmenta cjevovoda sa tanjom stjenkom

element	Cr	Si	P	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
udio [%]	17,00	0,40	0,05	0,09	5,66	70,76	5,06	0,84	0,133

2. segment cjevovoda sa debljom stjenkom načinjen je od nehrđajućeg čelika AISI 201 kemijskog sastava [Tablica 8]:

Tablica 8. Kemijski sastav segmenta cjevovoda sa debljom stjenkom

element	Cr	Si	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Nb	Mo
udio [%]	16,53	0,45	0,12	1,00	69,11	10,34	0,42	0,025	2,00

3. stezna brtva načinjena je od nehrđajućeg čelika kemijskog sastava [Tablica 9]:

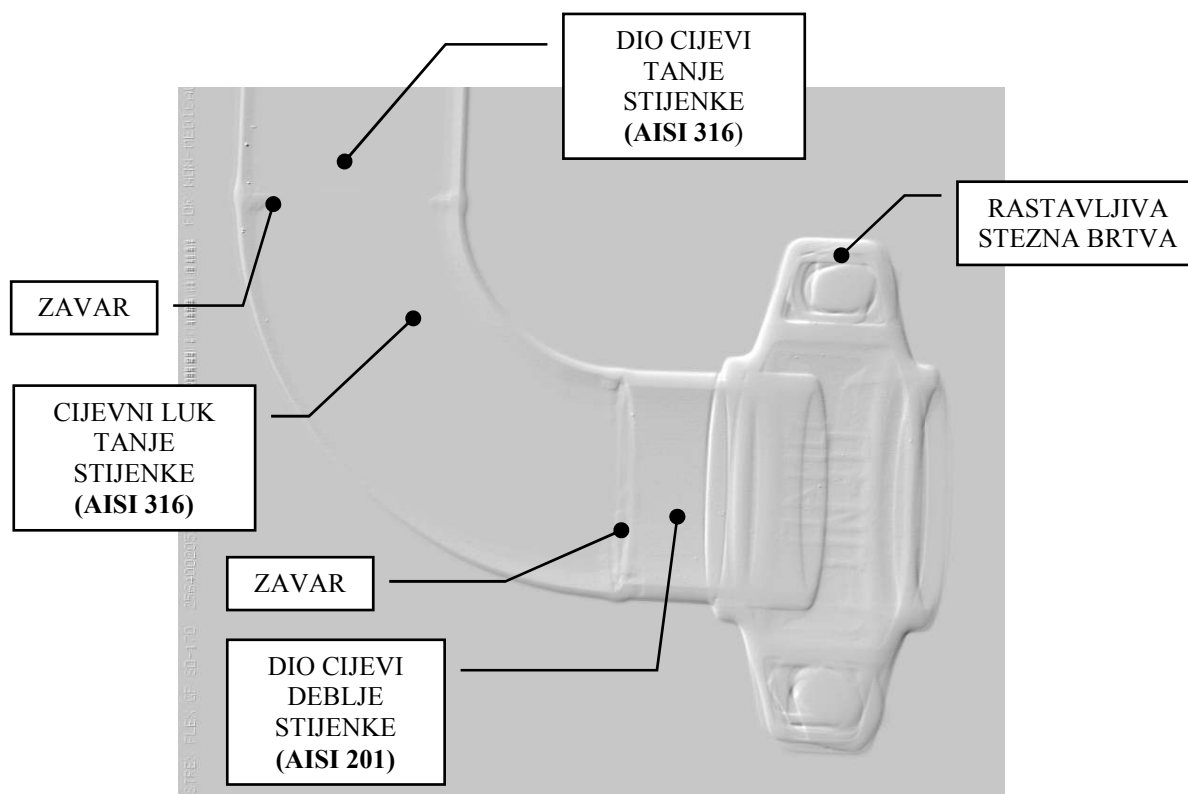
Tablica 9. Kemijski sastav stezne brtve

element	Cr	Si	P	V	Mn	Fe	Ni	Cu	S	Mo
udio [%]	15,12	0,80	0,05	0,12	4,17	74,45	4,09	0,91	0,20	0,095

9.1.3. Nerazorno ispitivanje radiografskom metodom

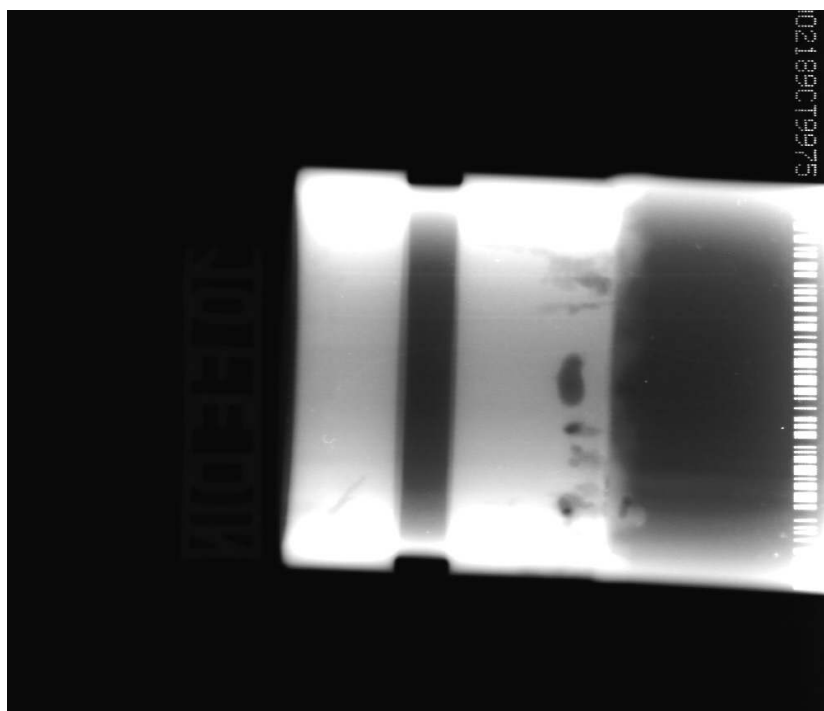
Nerazorno ispitivanje radiografskom metodom provedeno je u Laboratoriju za nerazorna ispitivanja na FSB-u.

3D prikaz cijevnog segmenta [Slika 34] prikazuje položaj pojedinih karakterističnih ispitnih detalja.

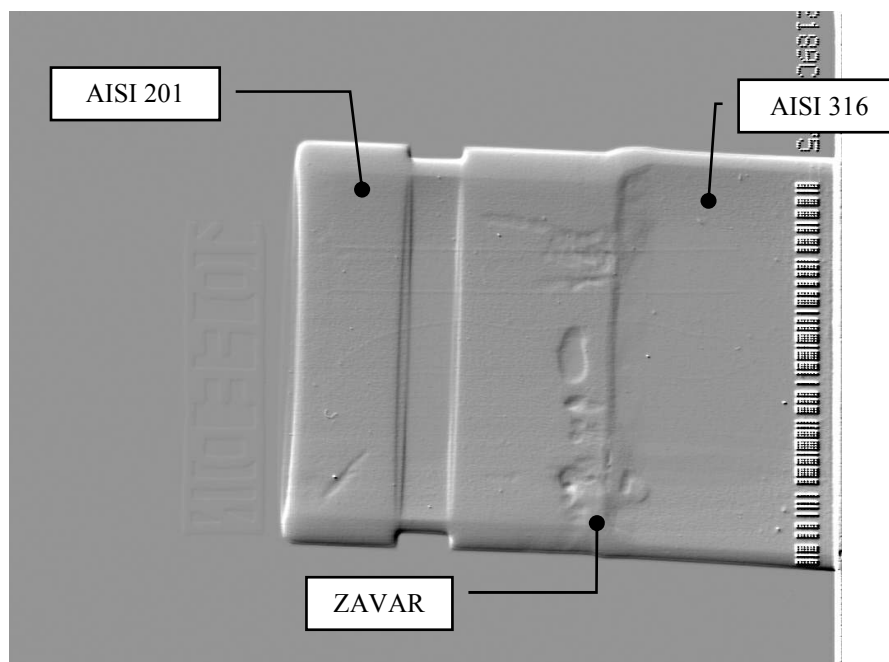


Slika 34. 3D prikaz ispitnog segmenta iz radiograma

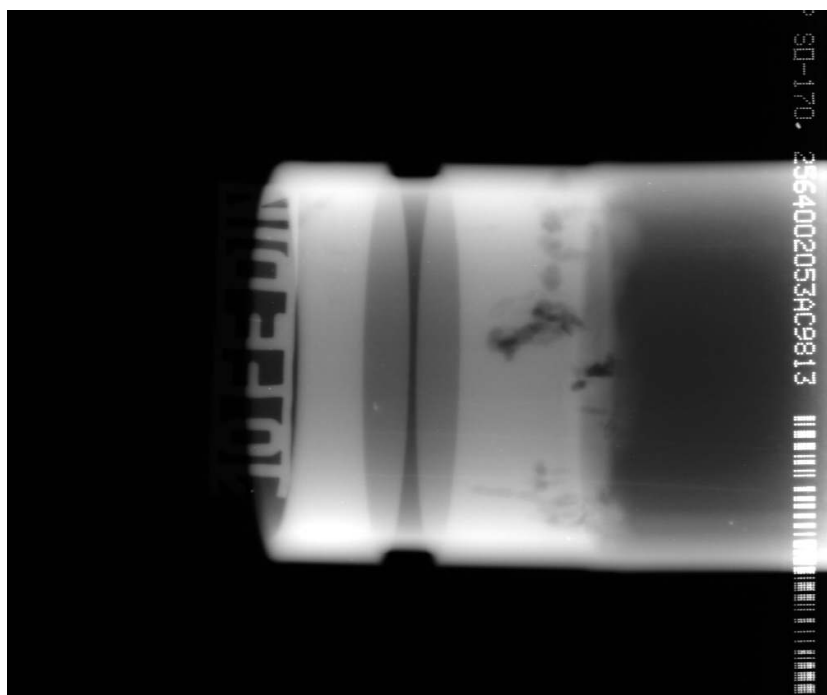
Radiogrami detalja ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima zajedno sa 3D prikazom iz radiograma na kojem se još jasnije mogu vidjeti oštećenja nastala uslijed korozije [Slika 35 - Slika 40].



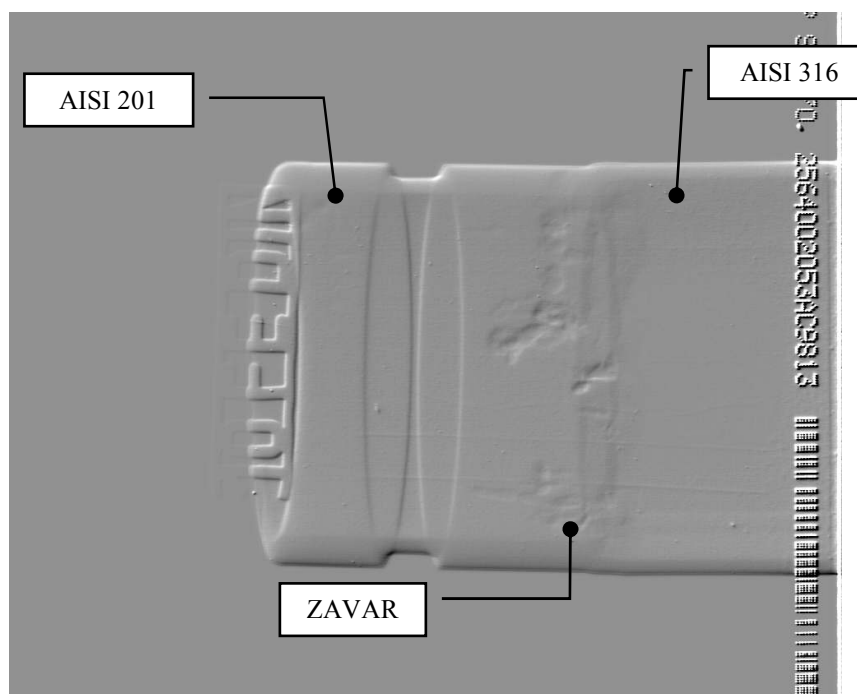
Slika 35. Radiogram detalja 1 ispitnog segmenta sa vidljivim korozivskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stijenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201



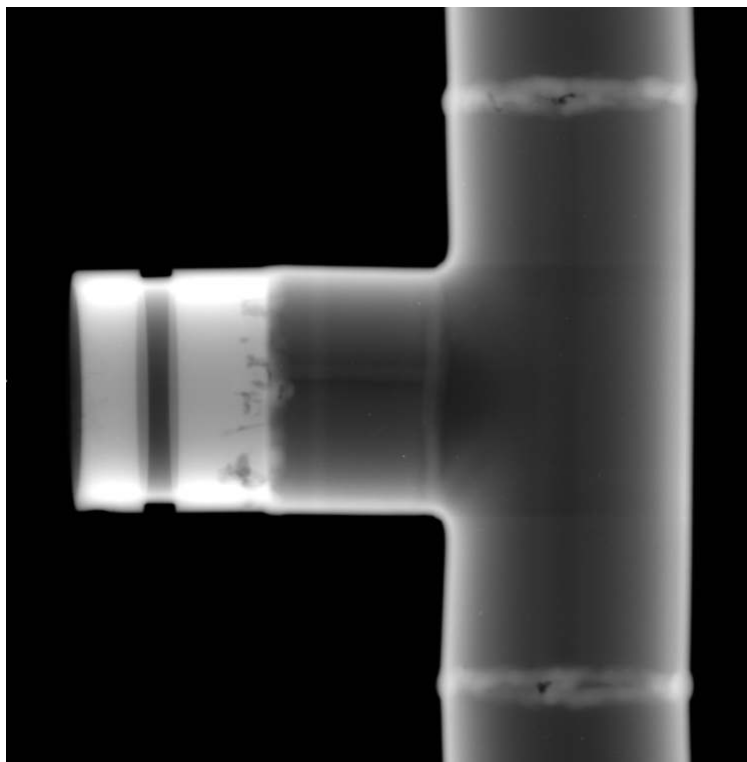
Slika 36. 3D prikaz iz radiograma detalja 1 ispitnog segmenta sa vidljivim korozivskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stijenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201



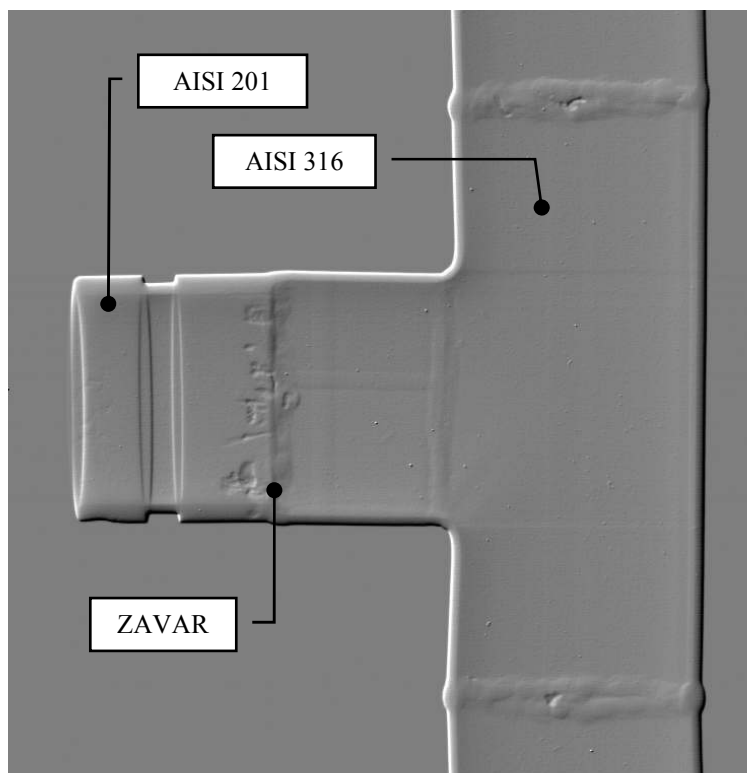
Slika 37. Radiogram detalja 2 ispitnog segmenta sa vidljivim korozivskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stijenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201



Slika 38. 3D prikaz iz radiograma detalja 2 ispitnog segmenta sa vidljivim korozivskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stijenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201



Slika 39. Radiogram detalja T-komada ispitnog segmenta sa vidljivim korozivskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stijenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201



Slika 40. 3D prikaz iz radiograma detalja T-komada ispitnog segmenta sa vidljivim korozivskim oštećenjima na zavaru između dva dijela različite debljine stijenke i na dijelu cijevi načinjene od AISI 201

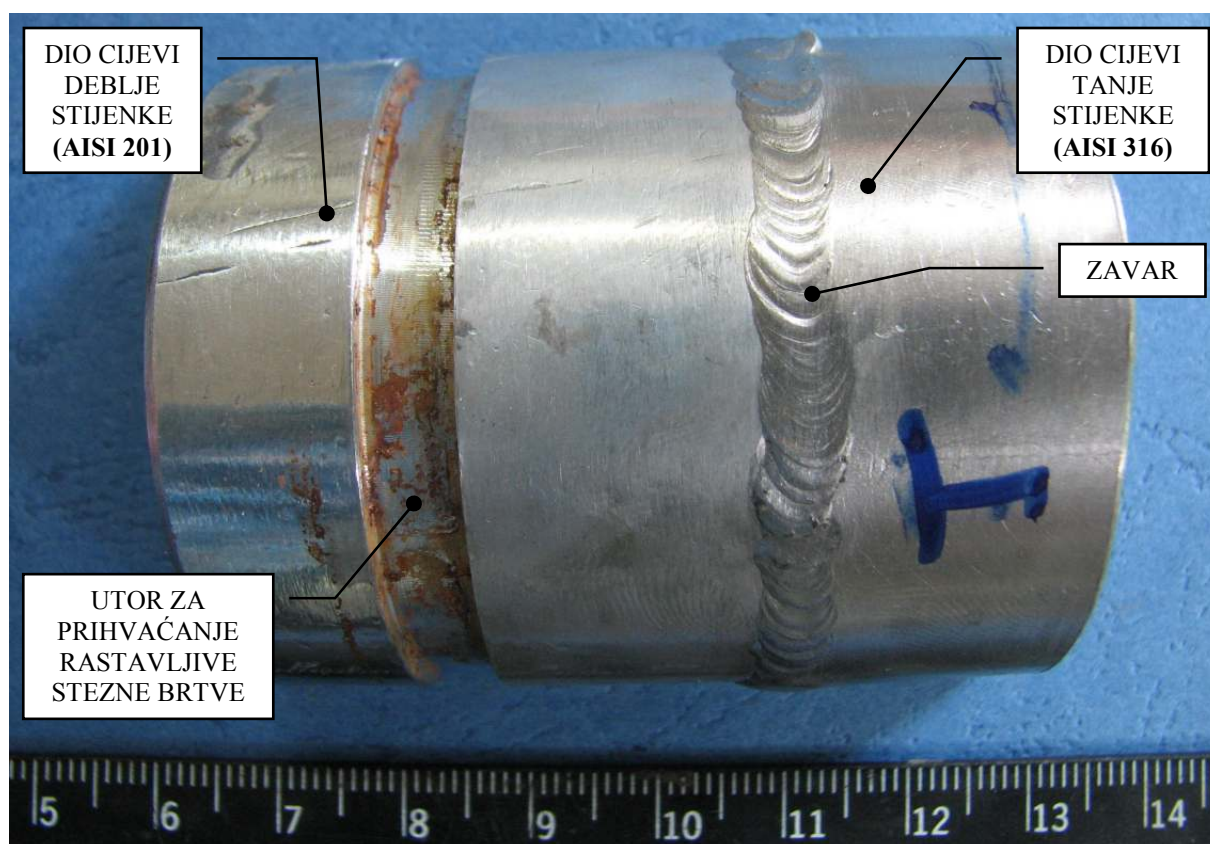
9.1.4. Stereomikroskopsko ispitivanje

Da bi se mogao promatrati pod stereomikroskopom segment cjevovoda je prvo razrezan na uzorke [Slika 41]:

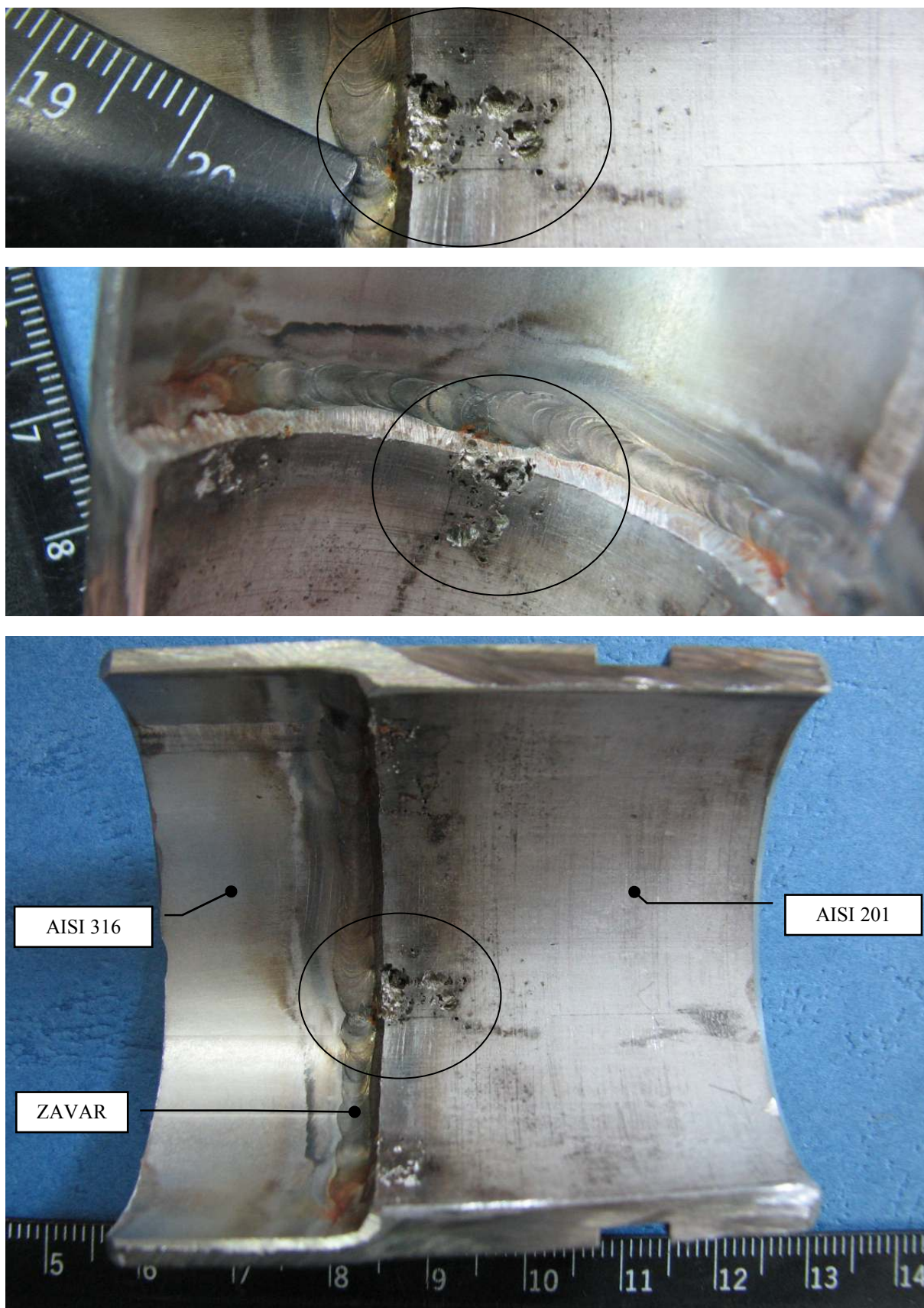


Slika 41. Izrezivanja uzoraka ručnom brusilicom

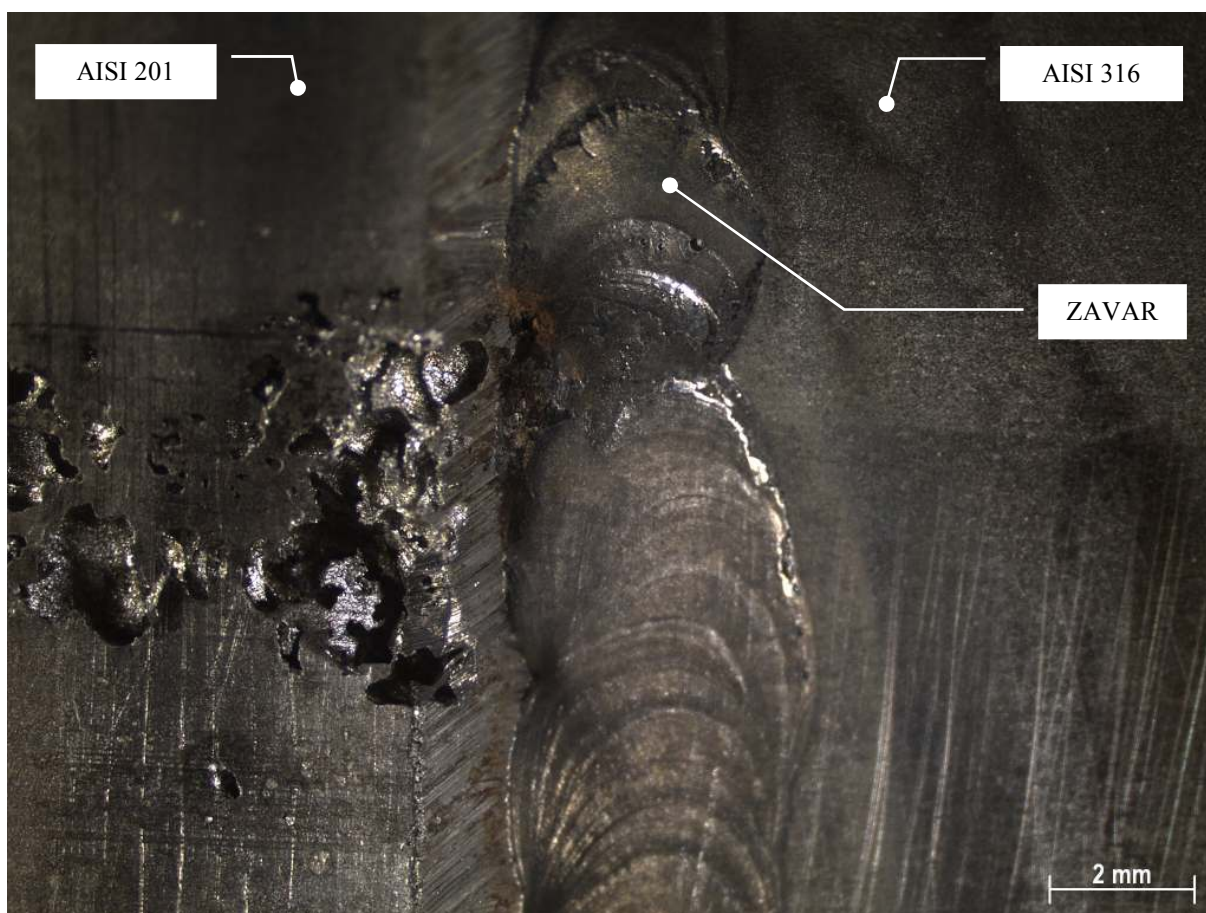
Slika uzoraka T-komada (donja strana) sa korozijskim oštećenjima i prikaz istih pod stereomikroskopom [Slika 42 - Slika 44]:



Slika 42. Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, izvana, donja strana)



Slika 43. Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozivnim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201

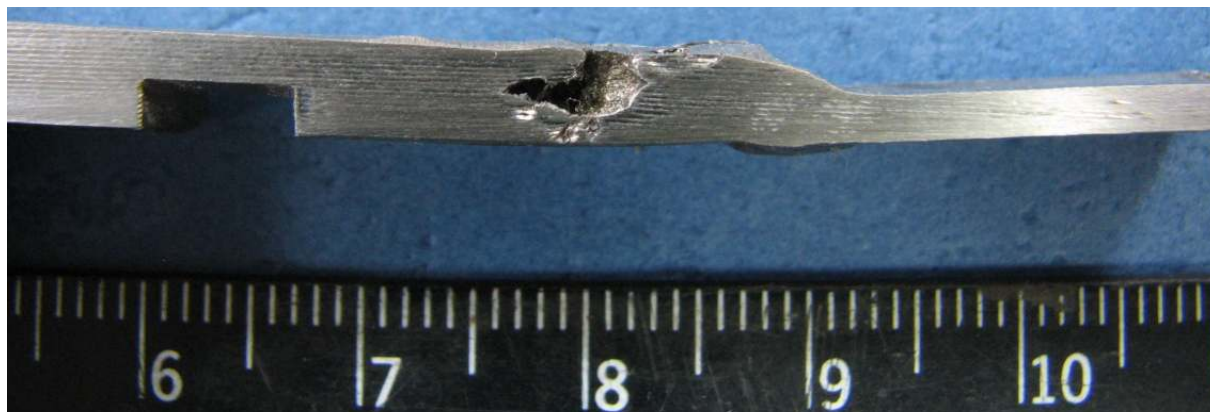


Slika 44. Uzorak iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (T-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 – rupičasta korozija

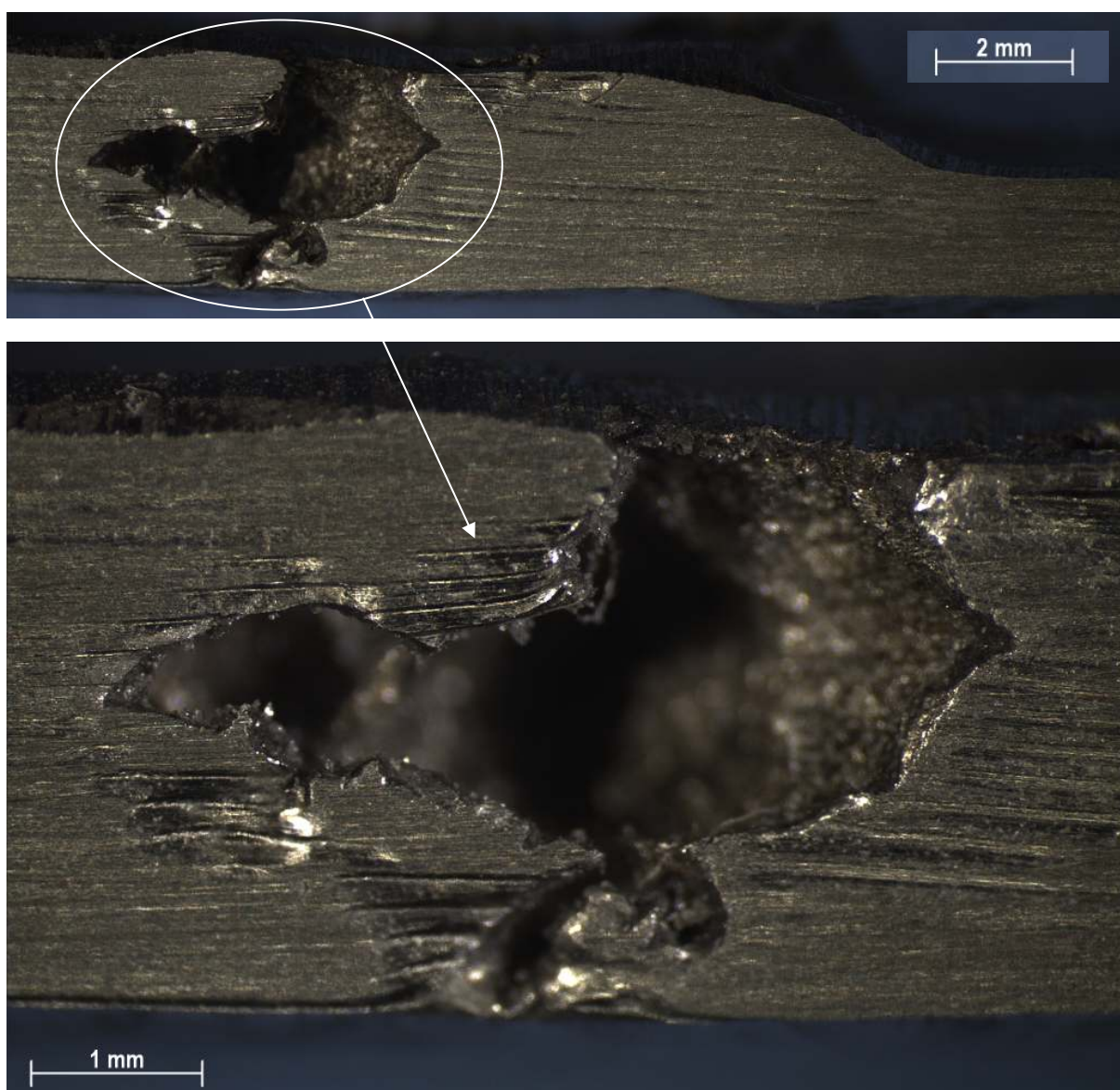
Isti uzorak je uzdužno prerezan kako bi se još bolje vidjela korozijska oštećenja u obliku rupičaste korozije te oblik "rupice" [Slika 45].

Na tako pripremljenom uzorku je sad jasno vidljiva cijev iz dva dijela (dio cijevi sa debljom stjenkom načinjen od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 i dio cijevi sa tanjom stjenkom načinjen od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 316) sa zavarom između njih.

Nastalo korozijsko oštećenje je rupičasta korozija podlokavajućeg karaktera [Slika 46].

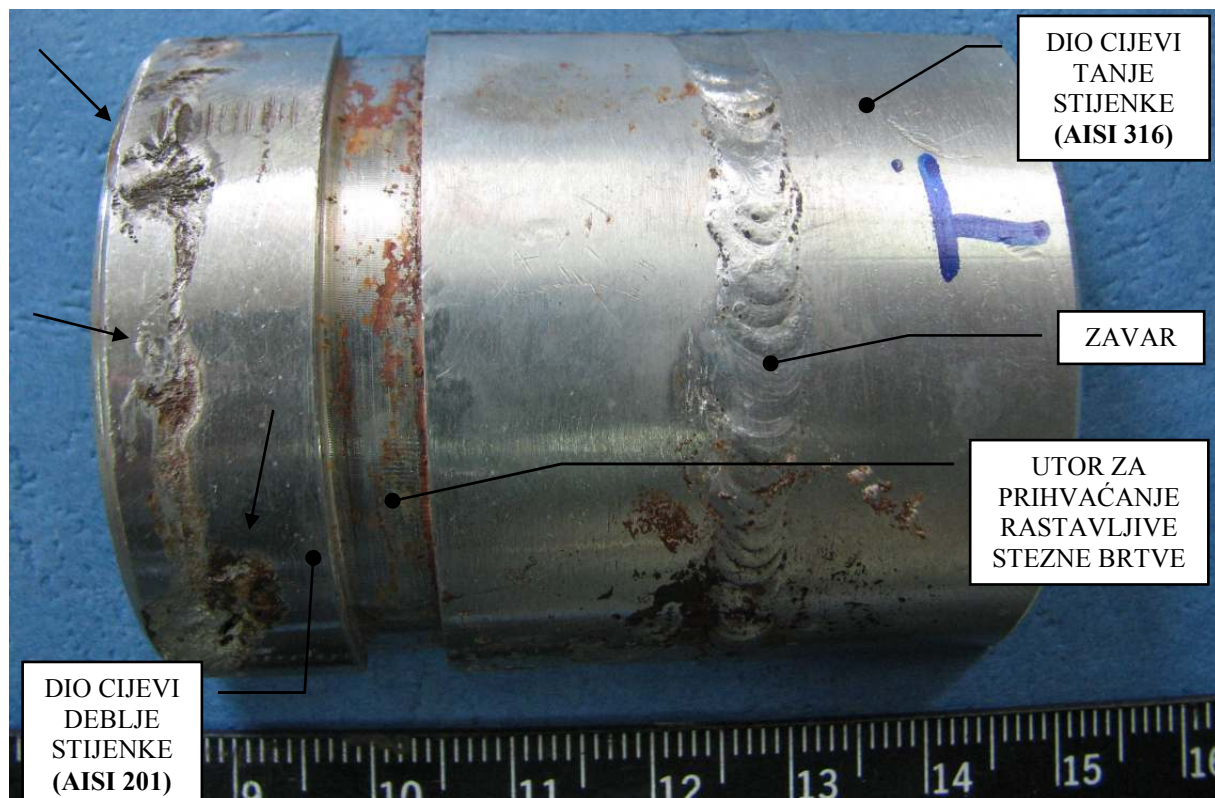


Slika 45. Uzdužni presjek (T-komad, iznutra, donja strana)

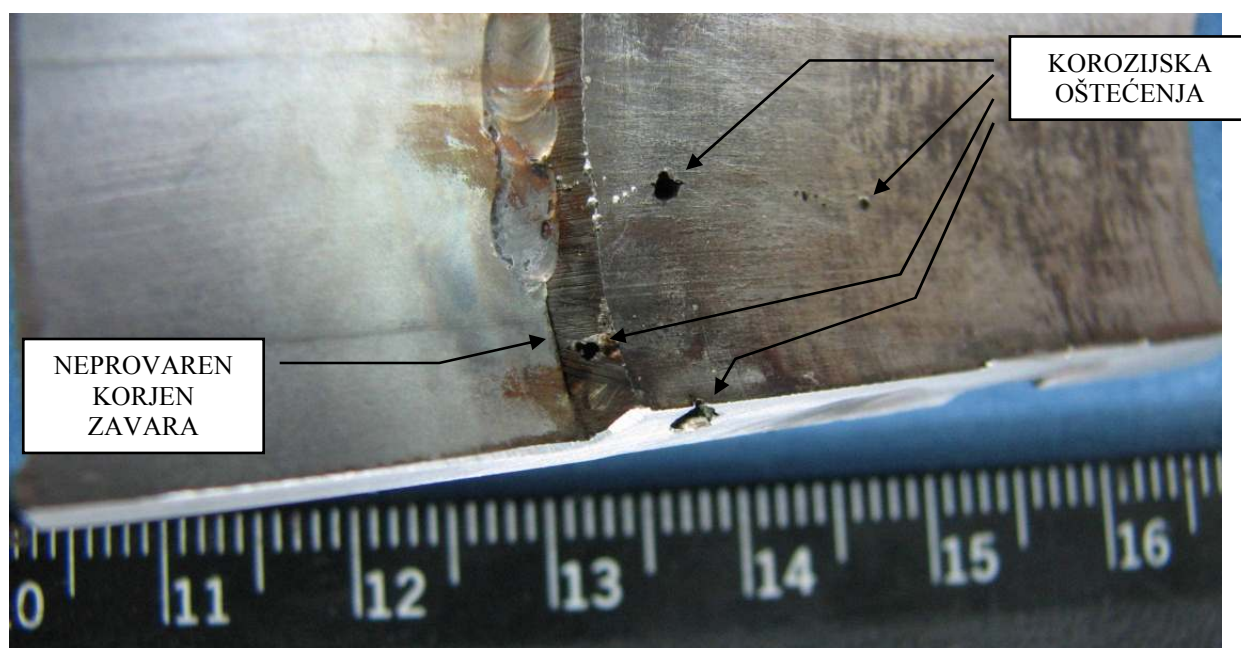


Slika 46. Uzdužni presjek pod stereomikroskopom (T-komad, iznutra, donja strana) - rupičasta korozija podlokavajuću karakter na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201

Slika uzoraka T-komada (donja strana) sa korozijskim oštećenjima i prikaz istih pod stereomikroskopom [Slika 47 - Slika 50]:

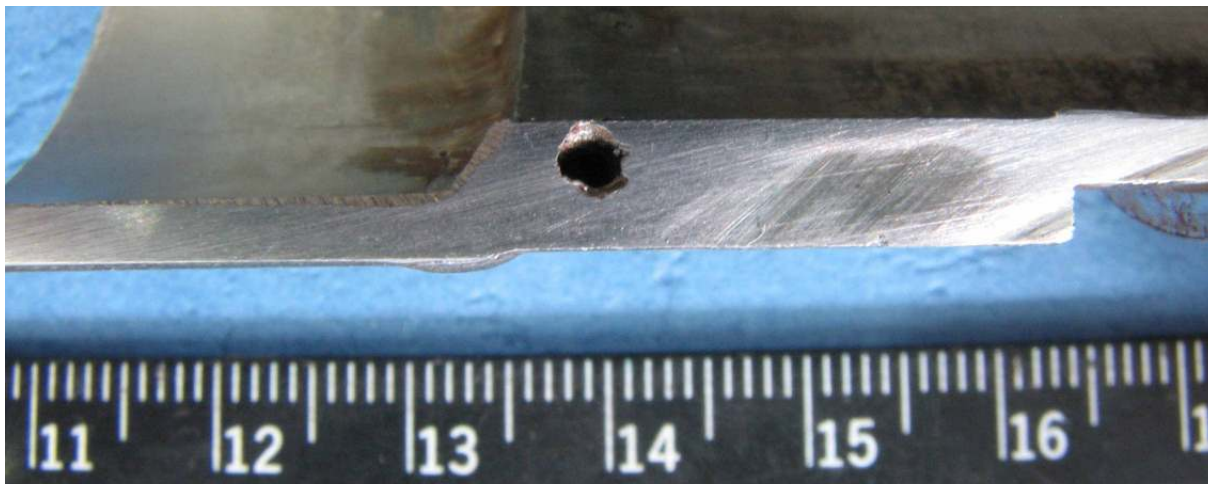


Slika 47. Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, izvana, gornja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjima – korozija u procjepu (označeno strelicama)

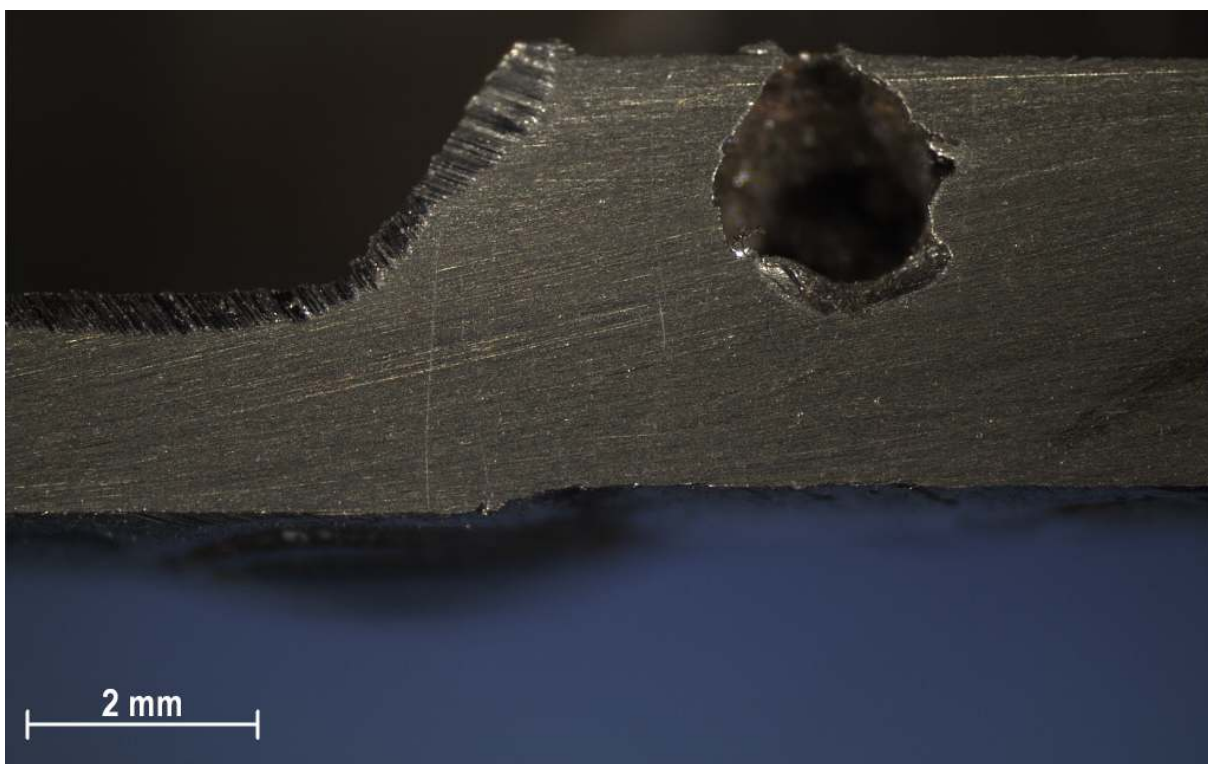


Slika 48. Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (T-komad, iznutra, gornja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjima i neprovarenim korjenom zavara

Na uzdužnom presjeku ispitnog uzorka je jasno vidljivo korozijsko oštećenje u obliku rupičaste korozije [Slika 49, Slika 50].

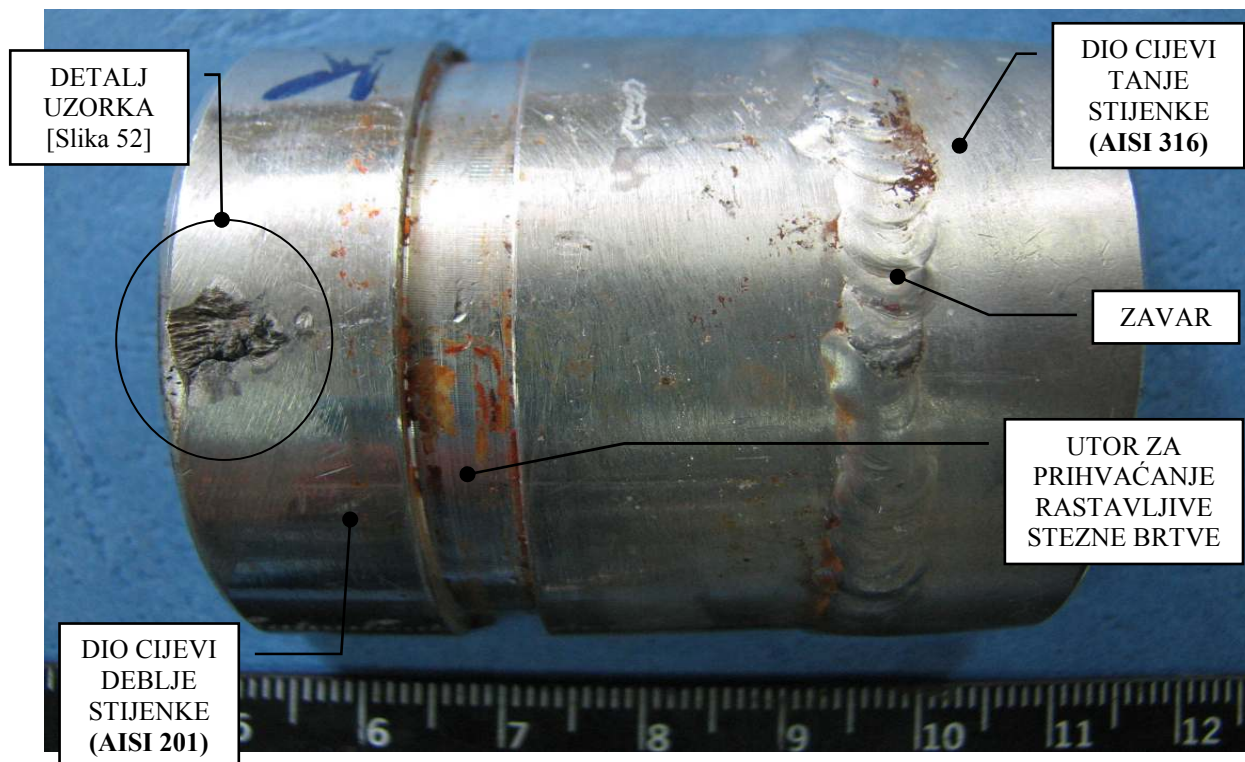


Slika 49. Uzdužni presjek (T-komad, iznutra, gornja strana)

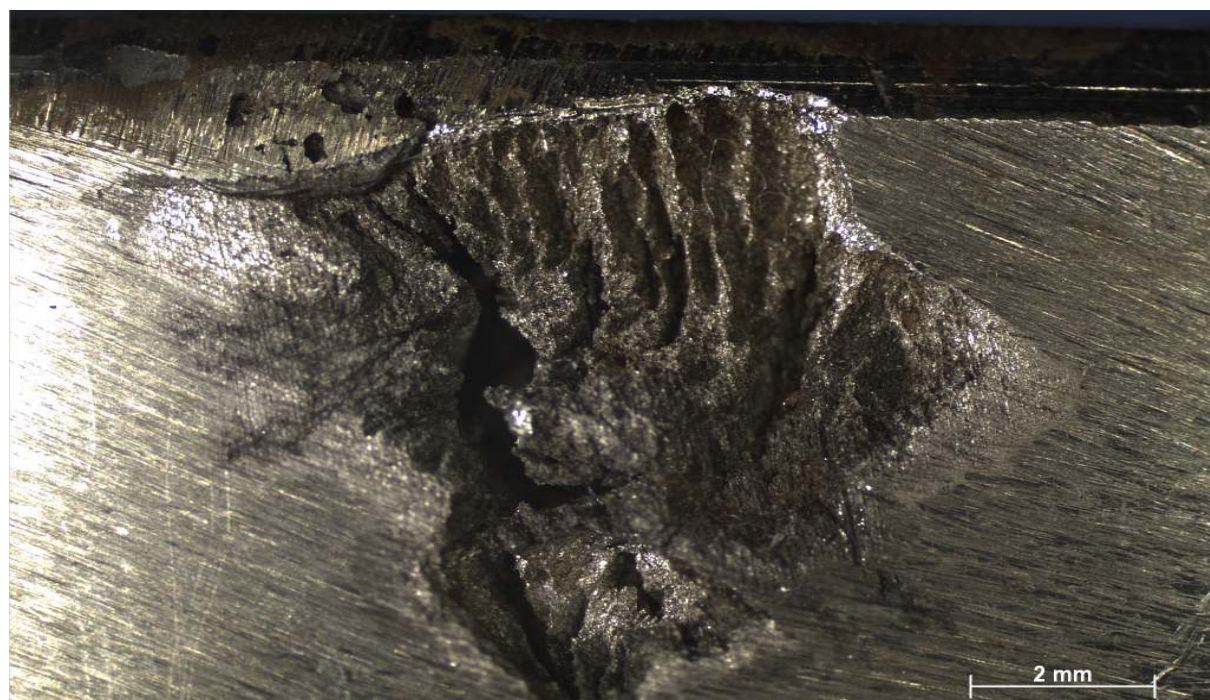


**Slika 50. Detalj uzdužnog presjeka pod stereomikroskopom (T-komad, iznutra, gornja strana)
- rupičasta korozija na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201**

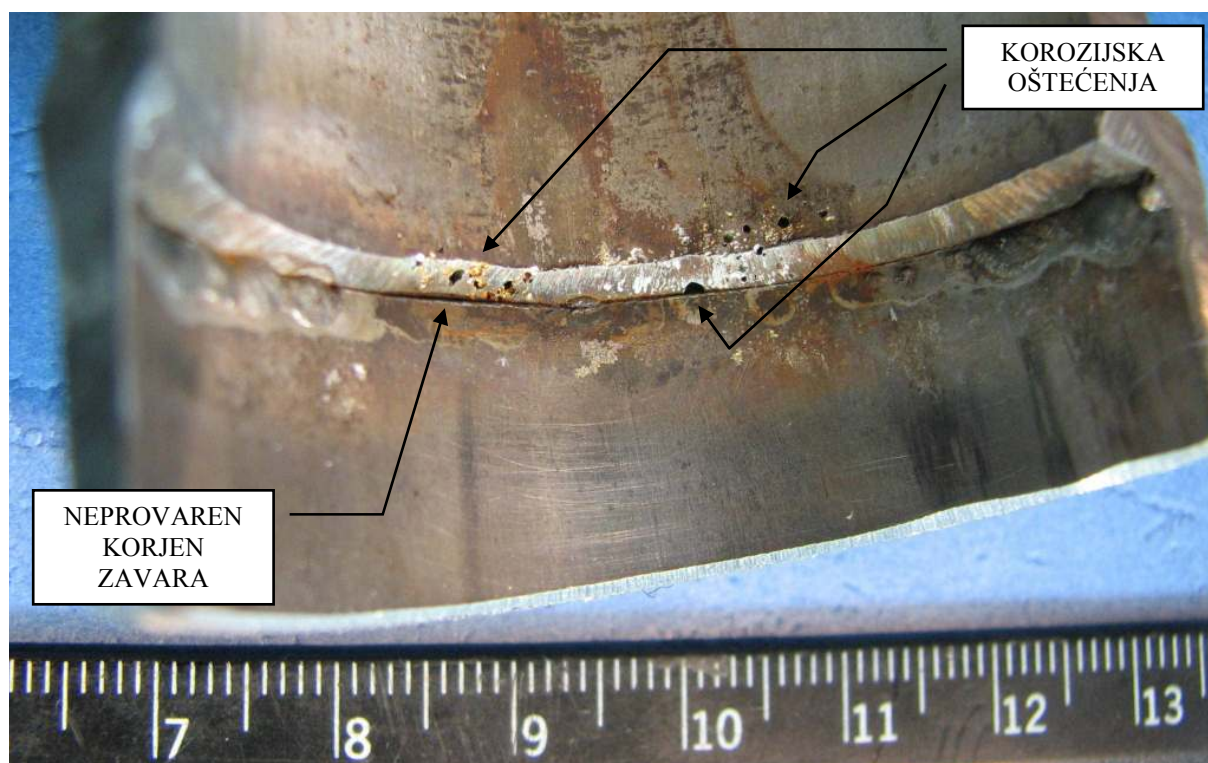
Slika uzoraka K-komad sa korozijskim oštećenjima i prikaz istih pod stereomikroskopom [Slika 51 - Slika 56]:



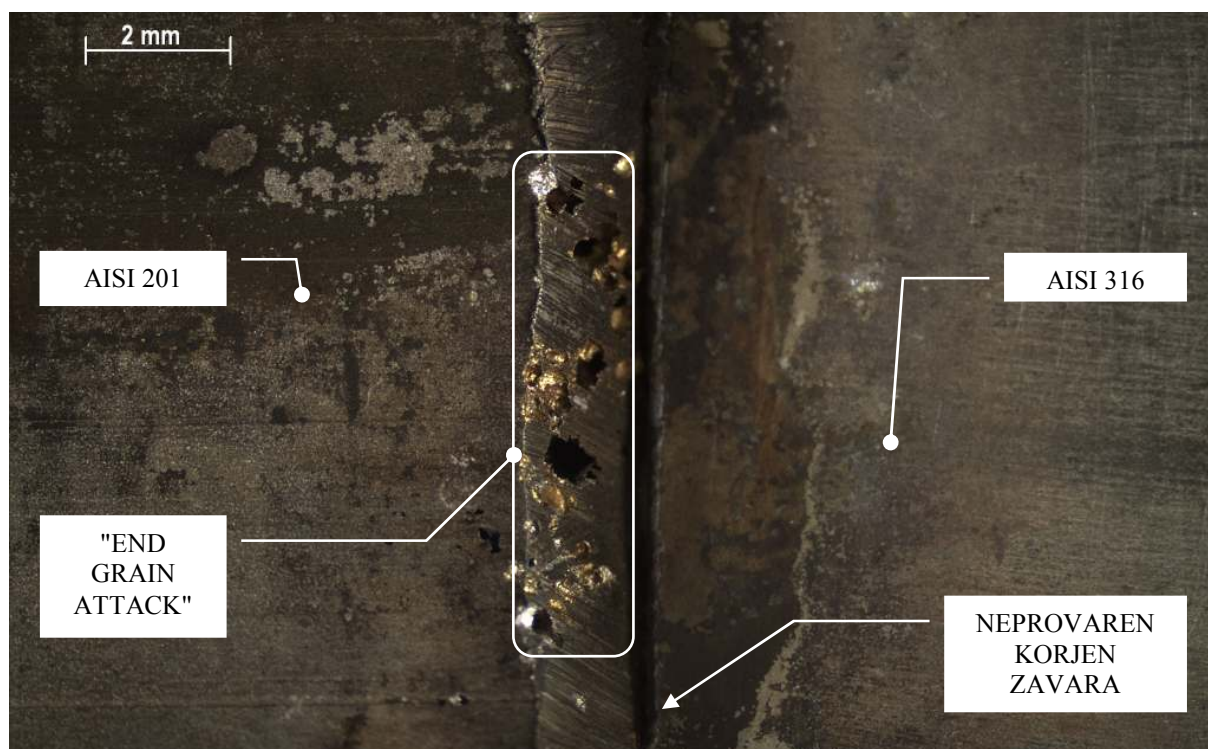
Slika 51. Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (K-komad, izvana, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem – korozija u procjepu (zaokruženo)



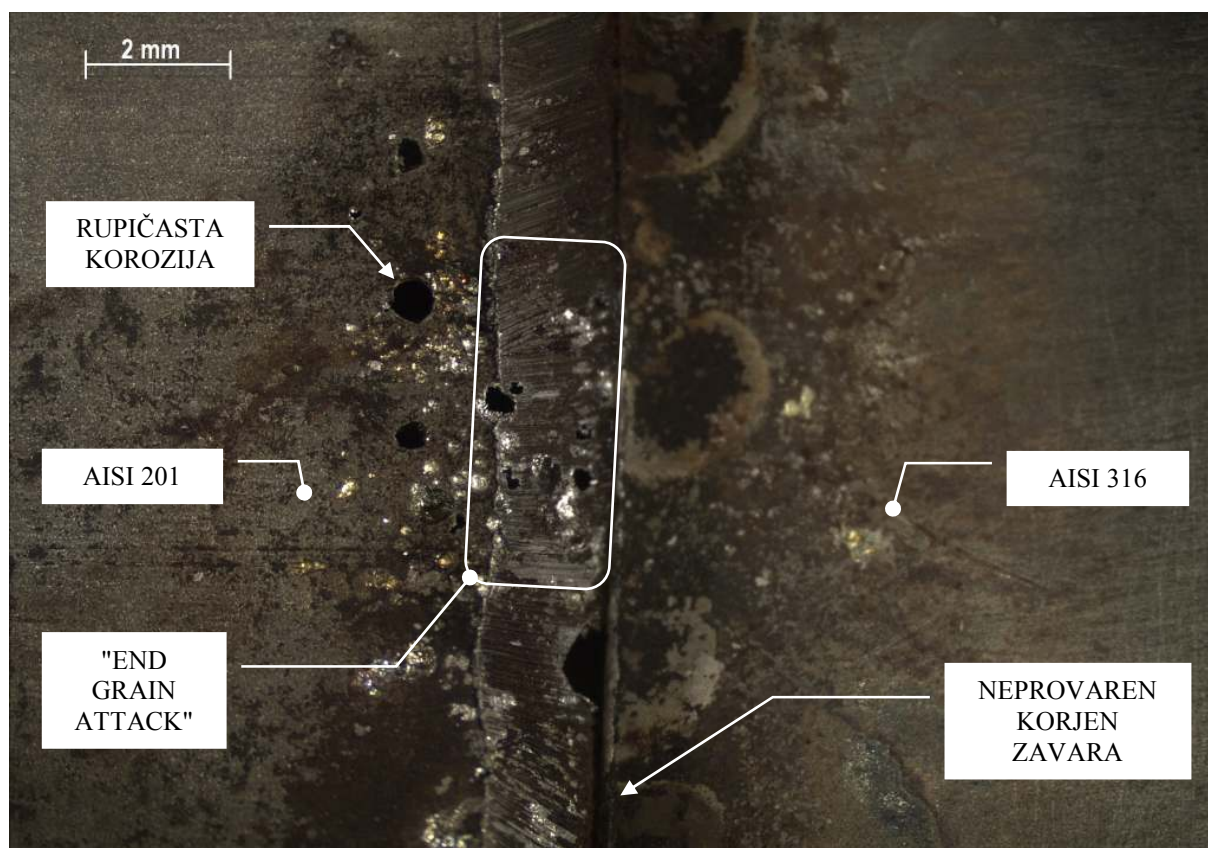
Slika 52. Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, izvana, donja strana) sa vidljivim korozijskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 –korozija u procjepu



Slika 53. Uzorak iz segmenta cijevi za stereomikroskopsko ispitivanje (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozivnim oštećenjima i neprovarenim korjenom zavora



Slika 54. Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozivnim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISI 201 - "end grain attack" i neprovarenim korjenom zavora



Slika 55. Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim korozivskim oštećenjem na dijelu cijevi načinjene od nehrđajućeg čelika kvalitete AISİ 201 – "end grain attack", rupičasta korozija, te neprovareni korjen zavora



Slika 56. Detalj uzorka iz segmenta cijevi pod stereomikroskopom (K-komad, iznutra, donja strana) sa vidljivim neuklonjenim toplinskim oksidima

9.1.5. Mjerenje udjela δ -ferita

Mjerenjem udjela δ -ferita sa vanjske strane zavara na uzorcima dobivene su vrijednosti od 3,7 do 5,3% FG, dok su vrijednosti udjela δ -ferita sa unutarnje strane zavara od 2,0 do 5,8% FG, a što je daleko ispod gornje dopuštene granice ($\sim 10\%$ FG).

9.1.6. Analiza ispitnog uzoraka - segment cjevovoda iz postrojenja za desalinizaciju

Vizualnim pregledom je utvrđeno, a što je i potvrđeno stereomikroskopskim i radiografskim ispitivanjima, da se najviše oštećenja nalazi na i oko zavara koji spaja cijev tanje (AISI 201) i deblje stjenke (AISI 316), odnosno u zoni ZUT-a na strani cijevi deblje stjenke.

Analizom dobivenih rezultata svih provedenih ispitivanja može se zaključiti da je veliki utjecaj na intenzitet oštećivanja imalo i loše konstrukcijsko rješenje zavarenog spoja obzirom da je, zbog potrebe izrade utora za prihvat rastavljive stezne brtve, zavaren nastavak u obliku cijevi deblje stjenke na način da "stepenica" ostane iznutra i tako omogućiti i vertikalno razaranje (rupičasta korozija) i horizontalno napadanje – "end grain attack". Ista cijev deblje stjenke je i od lošijeg materijala (AISI 201) u odnosu na ostatak segmenta cjevovoda (AISI 316), pa su stoga i korozijska oštećenja nastala upravo na tim segmentima.

Sve to u kombinaciji, zajedno sa mjestimice neprovarenim zavarom i neuklonjenim toplinskim oksidima, dovelo je do nastanka povoljnih uvjeta za stvaranje korozijskih oštećenja.

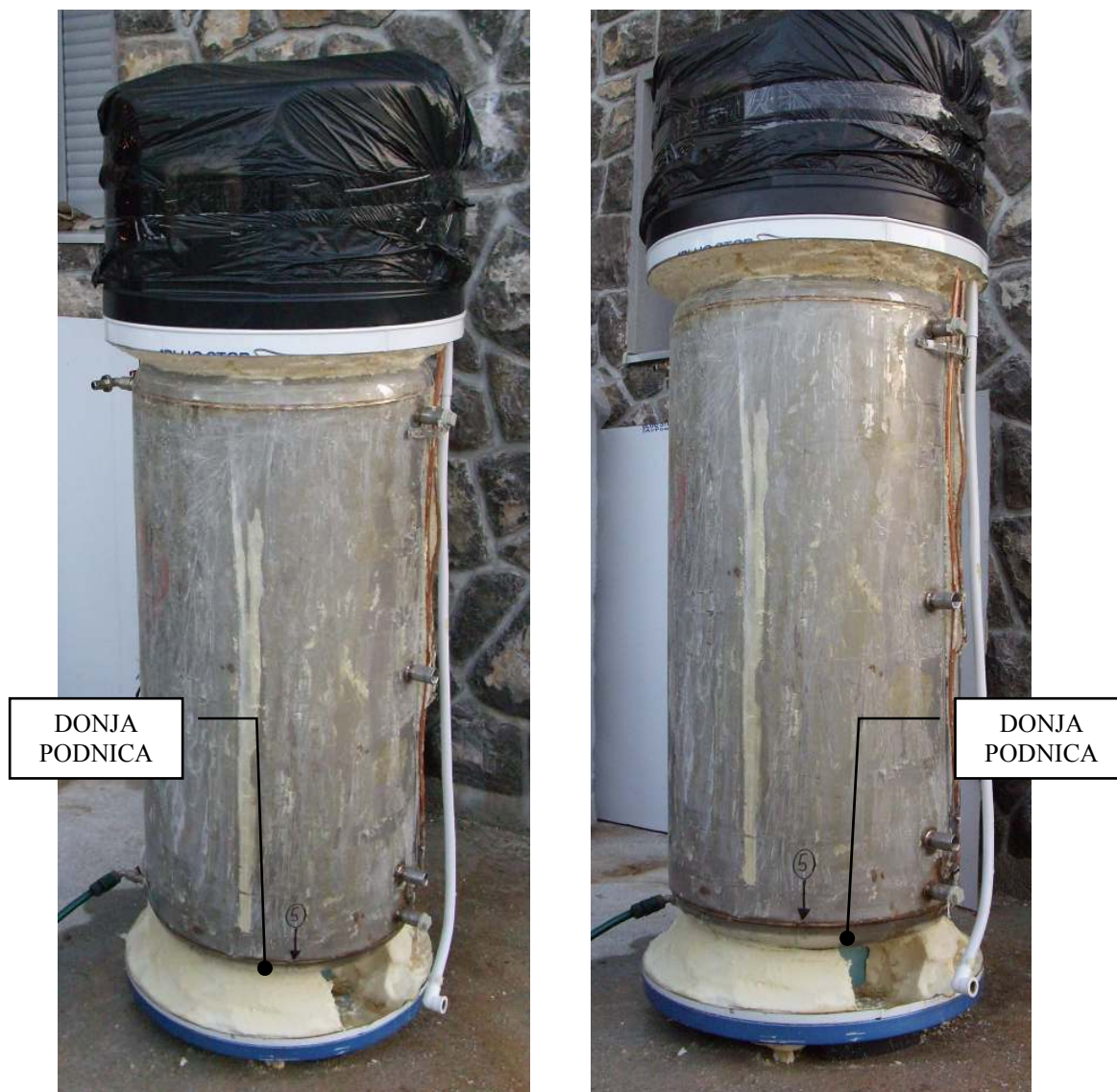
Na cijevnom segmentu je vidljivo da je mjestimično došlo do korozijskih oštećenja i na vanjskom dijelu segmenta i to na spoju dvije cijevi, odnosno ispod rastavljive stezne brtve.

Očito ista nije u potpunosti obavljala svoju funkciju te je omogućila stvaranje procjepa, koji su u suradnji sa agresivnim elementima iz atmosfere i medija uzrokovali pojavu korozije u procjepu.

Promjenom konstrukcije tako da "stepenica" bude sa vanjske strane, izvođenjem zavara sa boljim parametrima, odnosno potpunim provarom, korištenje kvalitetnijeg nehrđajućeg čelika za dio cijevi sa debljom stjenkom (npr. isti kao i ostatak cjevovoda AISI 316), te kemijskom obradom zone ZUT-a nakon zavarivanja otklonili bi se povoljni uvjeti za stvaranje propadanja, odnosno ovakvih korozijskih oštećenja.

9.2. Donja podnica spremnika toplinske pumpe

Drugi uzorak je izuzet iz spremnika toplinske pumpe [Slika 57]. Ispitan je segment donje podnice od nehrđajućeg čelika na kojem je došlo do vidljivih oštećenja u obliku korozije. Oštećenja su nastala u svega nekoliko mjeseci eksploatacije.

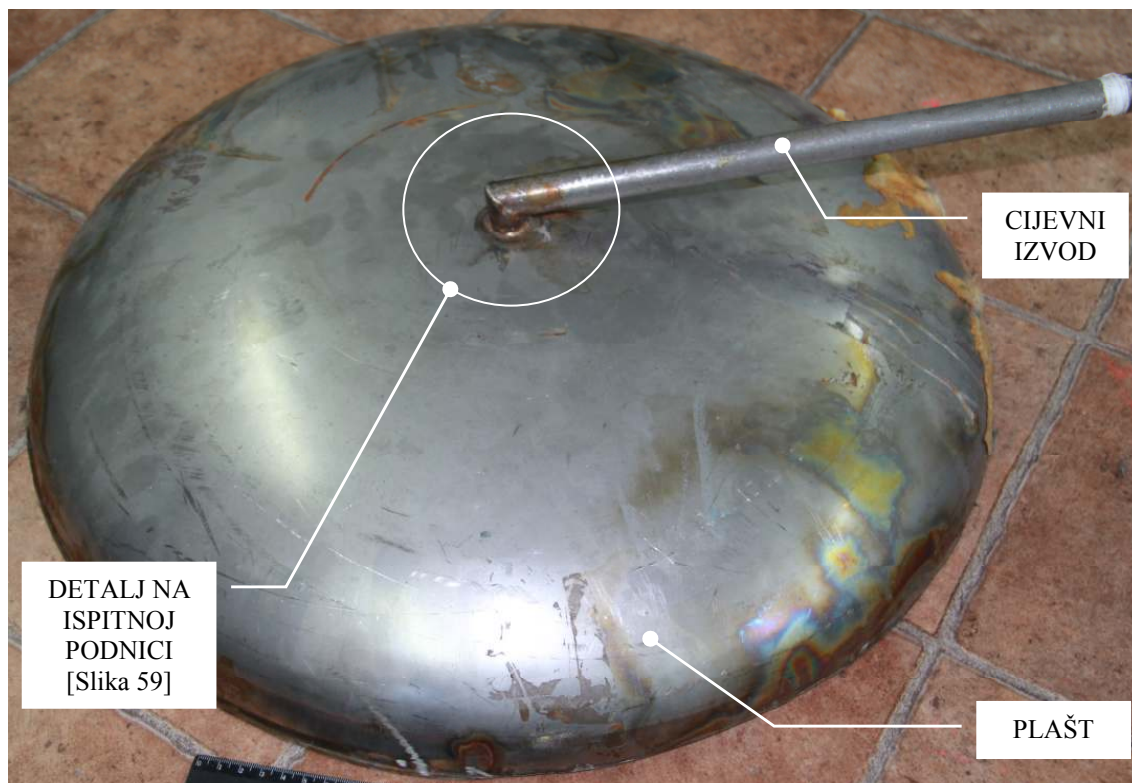


Slika 57. Spremnik toplinske pumpe iz kojeg je izuzet segment donje podnice

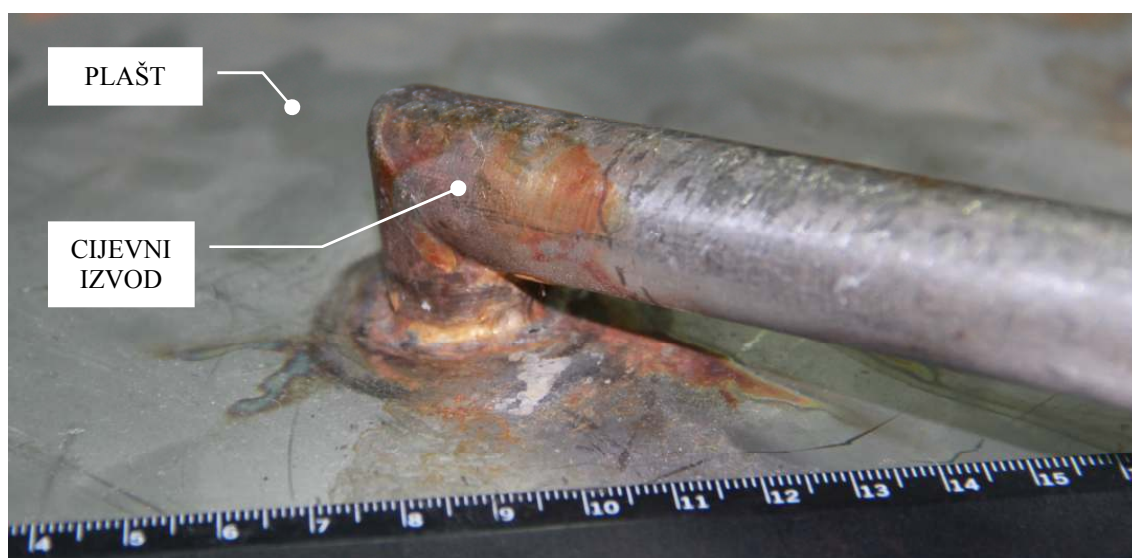
Korozijska oštećenja su se pojavila i na cijevnim izvodima i na vertikalnom zavaru plašta i na zavaru između plašta i podnice.

9.2.1. Vizualni pregled

Ispitni uzorak podnice sastoji se od torisveričnog plašta podnice napravljenog iz jednog komada u kojeg je "uvaren" cijevni izvod [Slika 58 - Slika 61]. Oba dijela napravljena su iz nehrđajućeg čelika.



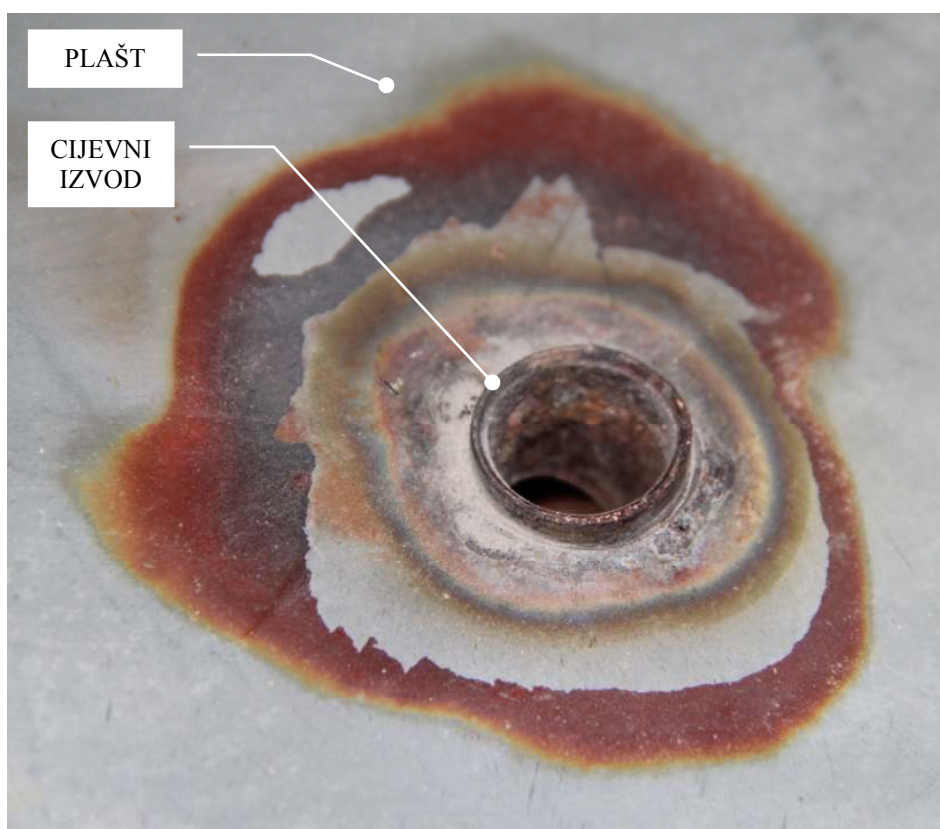
Slika 58. Ispitna podnica (izvana)



Slika 59. Detalj na ispitnoj podnici (izvana) – spoj plašta i cijevnog izvoda

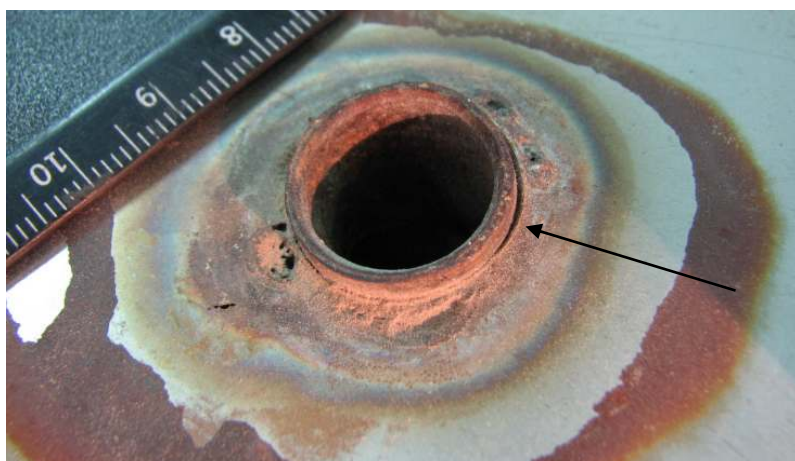


Slika 60. Ispitna podnica (iznutra)



Slika 61. Detalj na ispitnoj podnici (iznutra) – spoj plašta i cijevnog izvoda

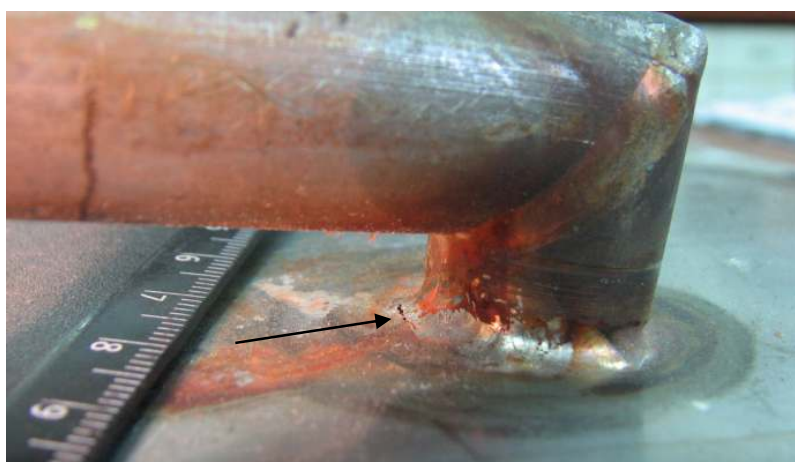
Detalji ispitnog segmenta sa vizualno uočenim korozijskim oštećenjima [Slika 62 - Slika 64]:



Slika 62. Detalj donje podnice sa korozijskim oštećenjem (iznutra) – korozija u procjepu



Slika 63. Detalj donje podnice sa korozijskim oštećenjem (iznutra) – rupičasta korozija



Slika 64. Detalj donje podnice sa korozijskim oštećenjem (izvana) – korozija u procjepu

9.2.2. Određivanja kemijskog sastava spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama

Spektrometrijska ispitivanja fluorescentnim X-zrakama provedena su u Laboratoriju za zaštitu materijala korištenjem prijenosnog uređaja Olympus InnovX [Slika 63].



Slika 65. Spektrometrijsko ispitivanje fluorescentnim X-zrakama donje podnice

Spektrometrijskim ispitivanjem fluorescentnim X-zrakama utvrđeno je da:

1. plašt donje podnice načinjen je od nehrđajućeg čelika AISI 304 kemijskog sastava [Tablica 10]:

Tablica 10. Kemijski sastav plašta donje podnice

element	Cr	Si	V	Mn	Fe	Ni	Cu
udio [%]	12,03	0,42	0,11	1,07	72,05	8,14	0,18

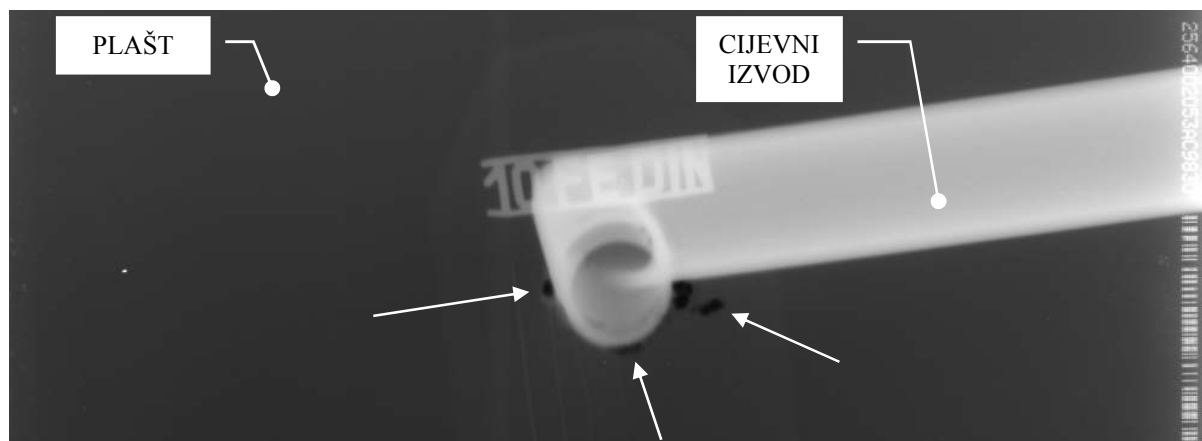
2. cijevni izvod načinjen je od nehrđajućeg čelika AISI 303 kemijskog sastava [Tablica 11]:

Tablica 11. Kemijski sastav cijevnog izvoda

element	Cr	Si	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Nb	P	Mo
udio [%]	18,03	1,82	0,17	0,94	70,50	7,80	0,44	0,025	0,08	0,074

9.2.3. Nerazorno ispitivanje radiografskom metodom

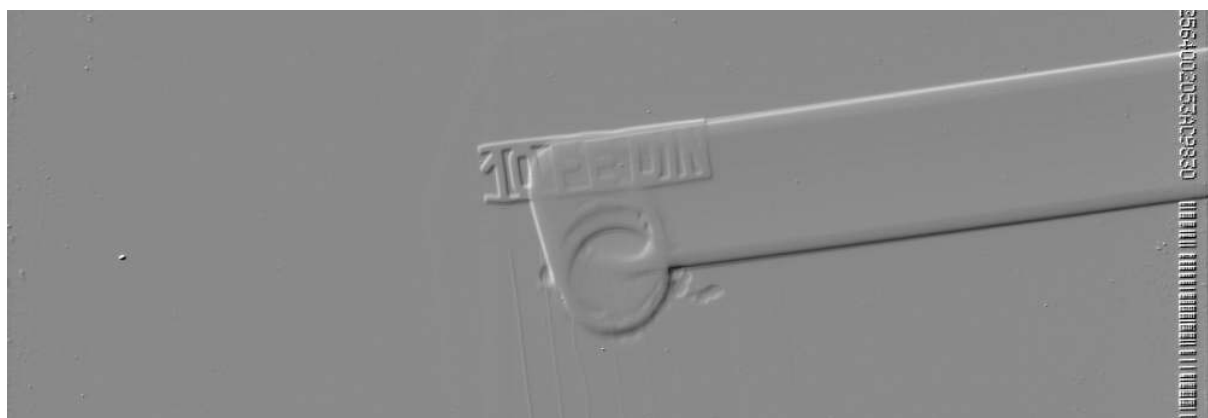
Radiogrami detalja ispitnog segmenta sa vidljivim korozijskim oštećenjima zajedno sa 3D prikazom iz radiograma [Slika 66 - Slika 71]:



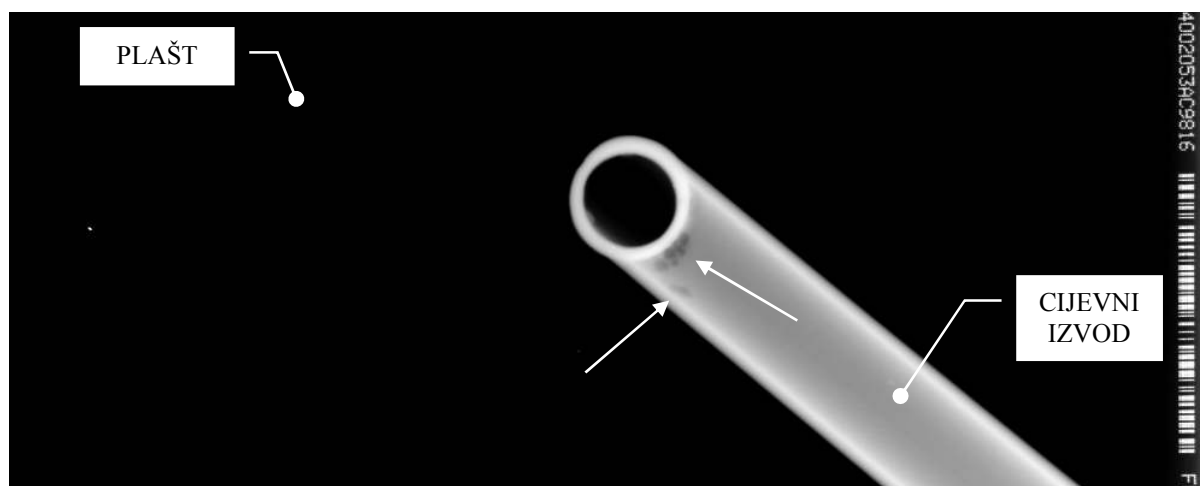
Slika 66. Radiogram ispitne donje podnice sa vidljivim korozijskim oštećenjima



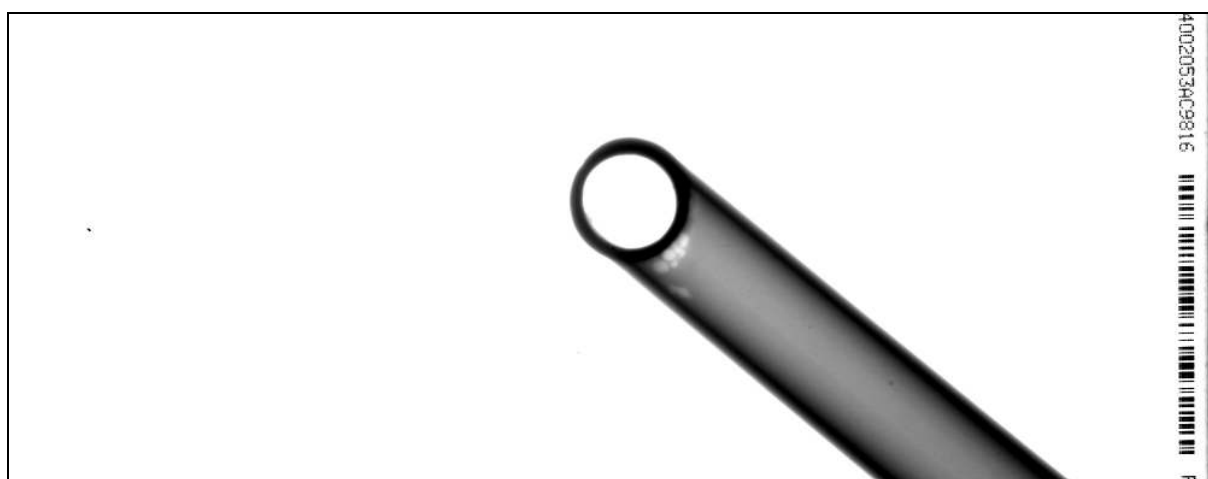
Slika 67- Radiogram (invert) ispitne donje podnice sa vidljivim korozijskim oštećenjima



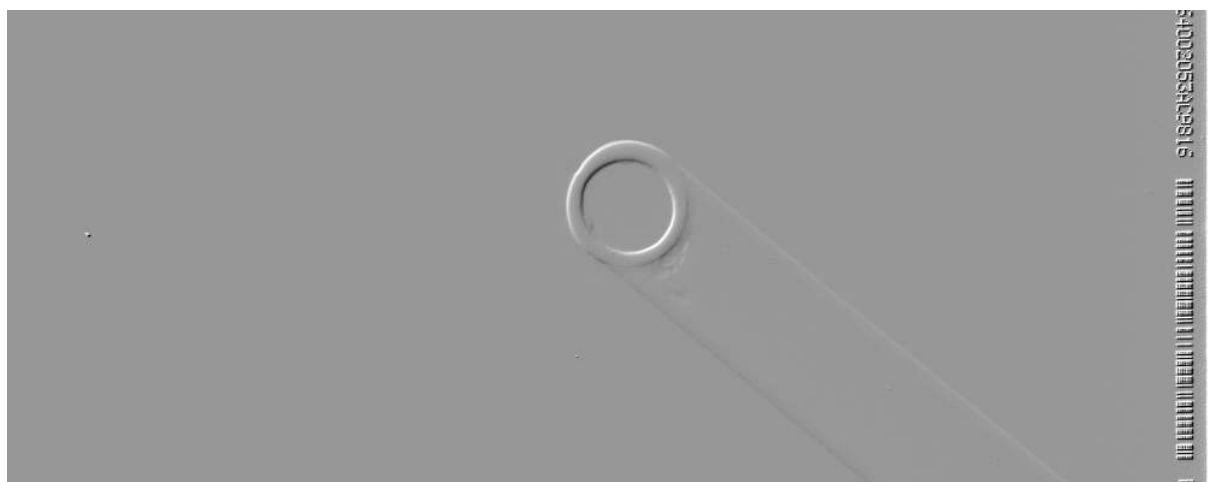
Slika 68. 3D prikaz ispitne donje podnice iz radiograma sa vidljivim korozijskim oštećenjima



Slika 69. Radiogram ispitne donje podnice sa vidljivim korozivskim oštećenjima



Slika 70. Radiogram (invert) ispitne donje podnice sa vidljivim korozivskim oštećenjima



Slika 71. 3D prikaz ispitne donje podnice iz radiograma sa vidljivim korozivskim oštećenjima

9.2.4. Stereomikroskopsko ispitivanje

Da bi se mogao promatrati pod stereomikroskopom segment cjevovoda je prvo morao biti razrezan na uzorke [Slika 72, Slika 73]:

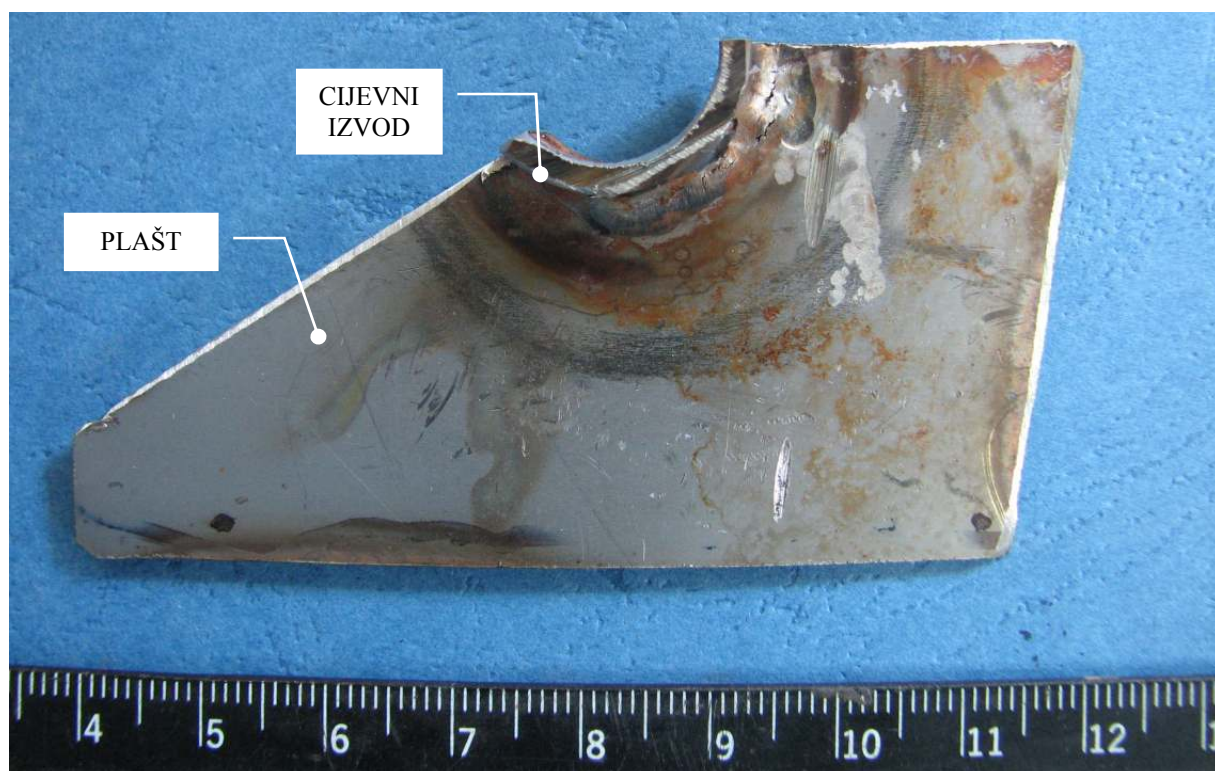


Slika 72. Izrezivanja uzoraka ručnom brusilicom

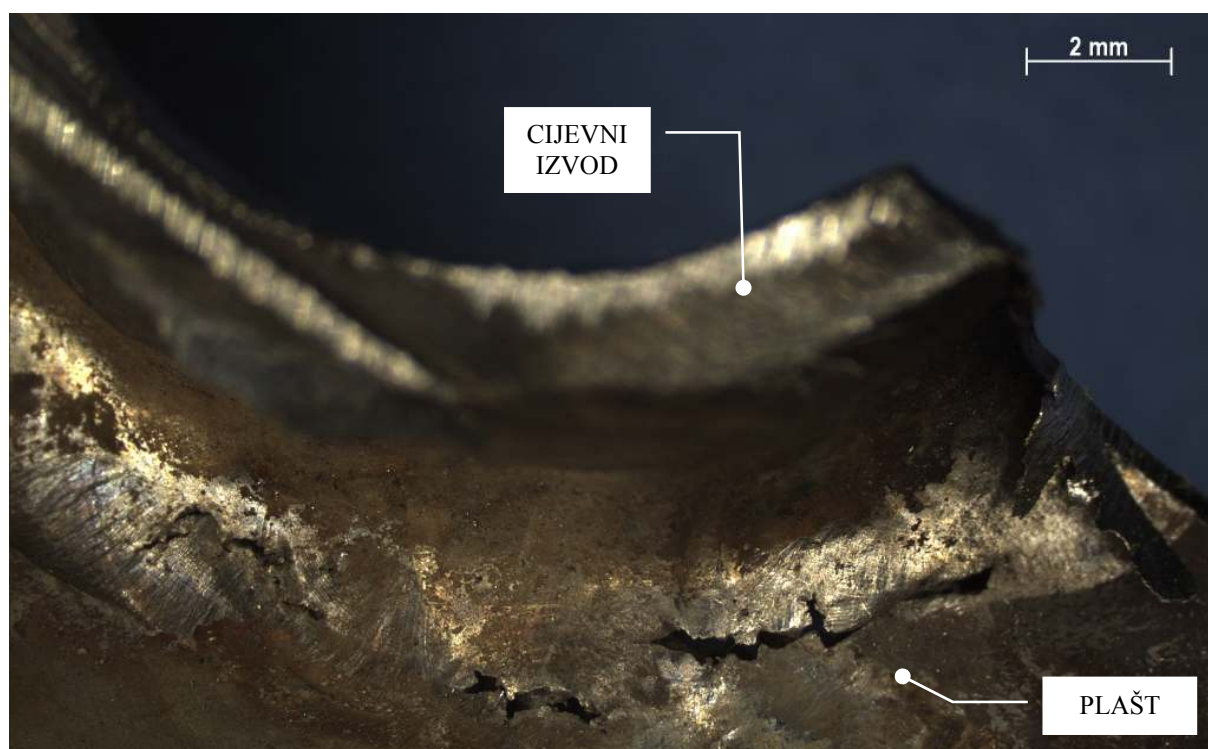


Slika 73. Brušenje uzoraka na stolnoj brusilici

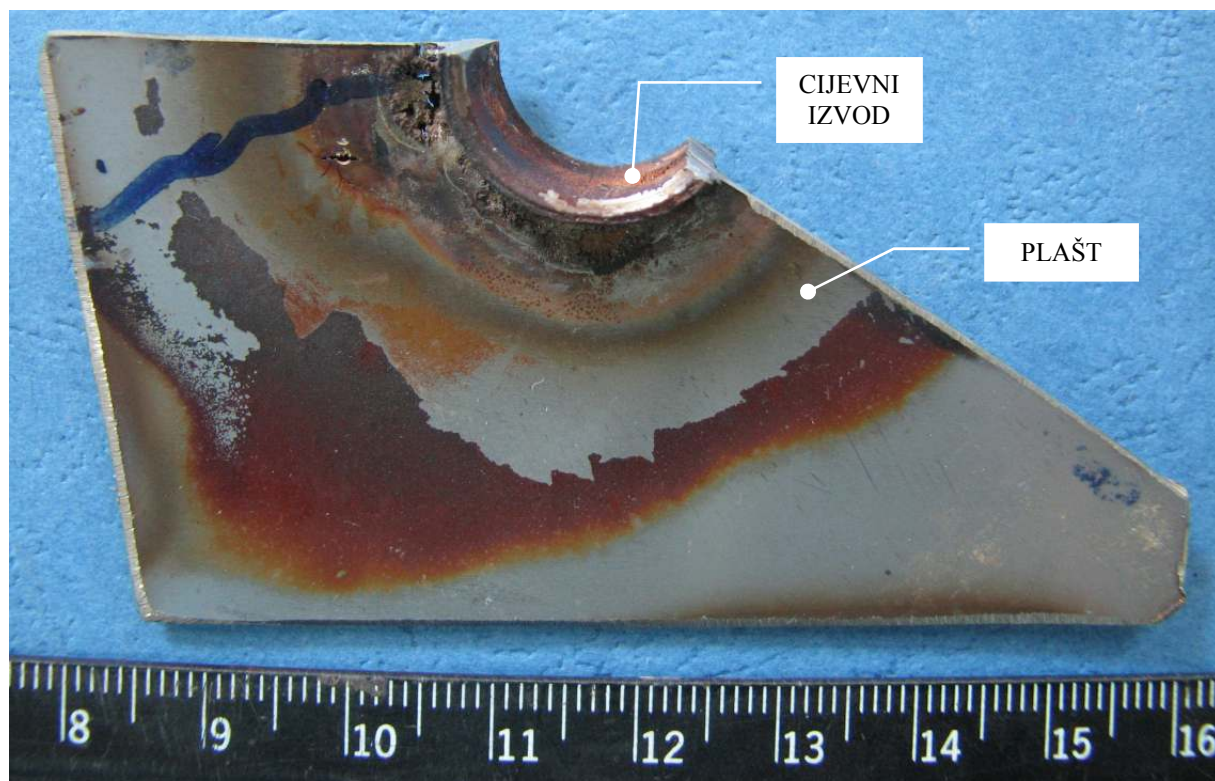
Slika uzoraka 1 sa korozijskim oštećenjima i prikaz istih pod stereomikroskopom [Slika 74 - Slika 78]:



Slika 74. Uzorak 1 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (izvana)



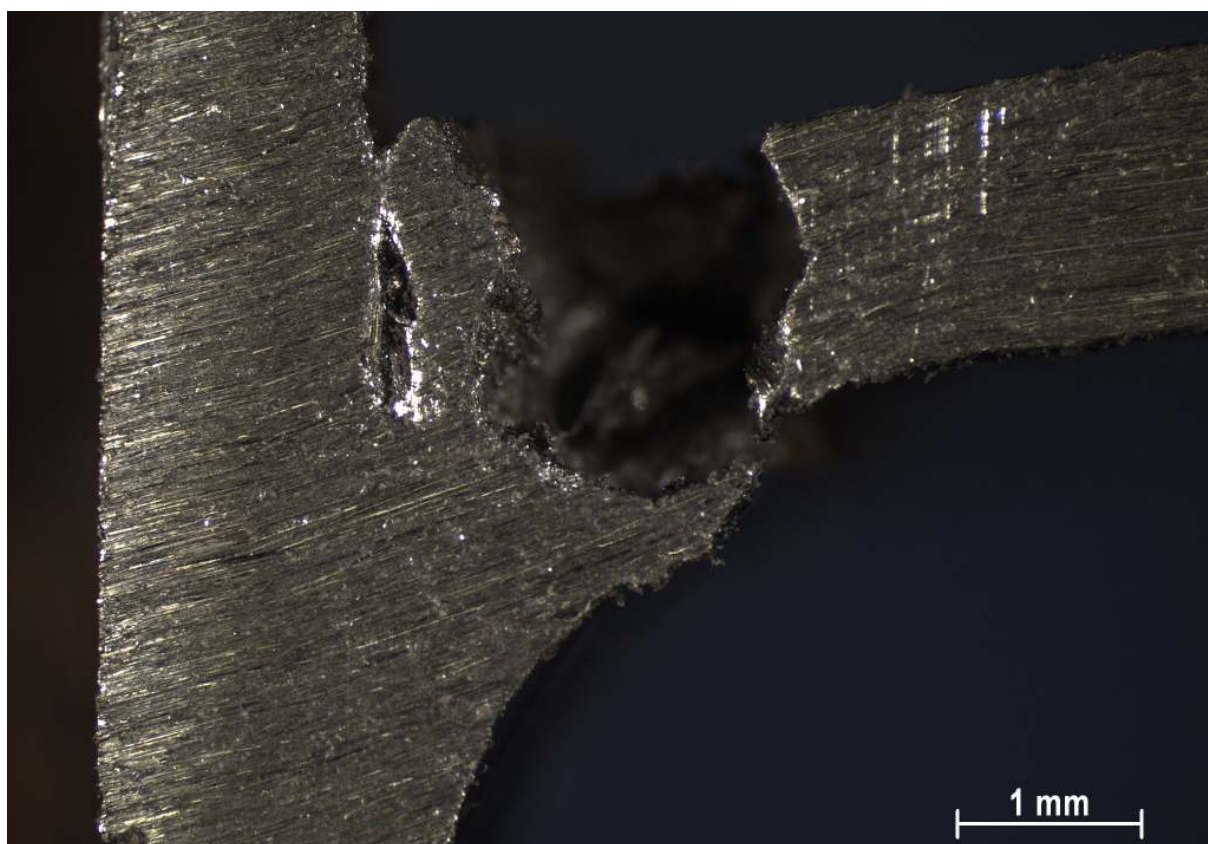
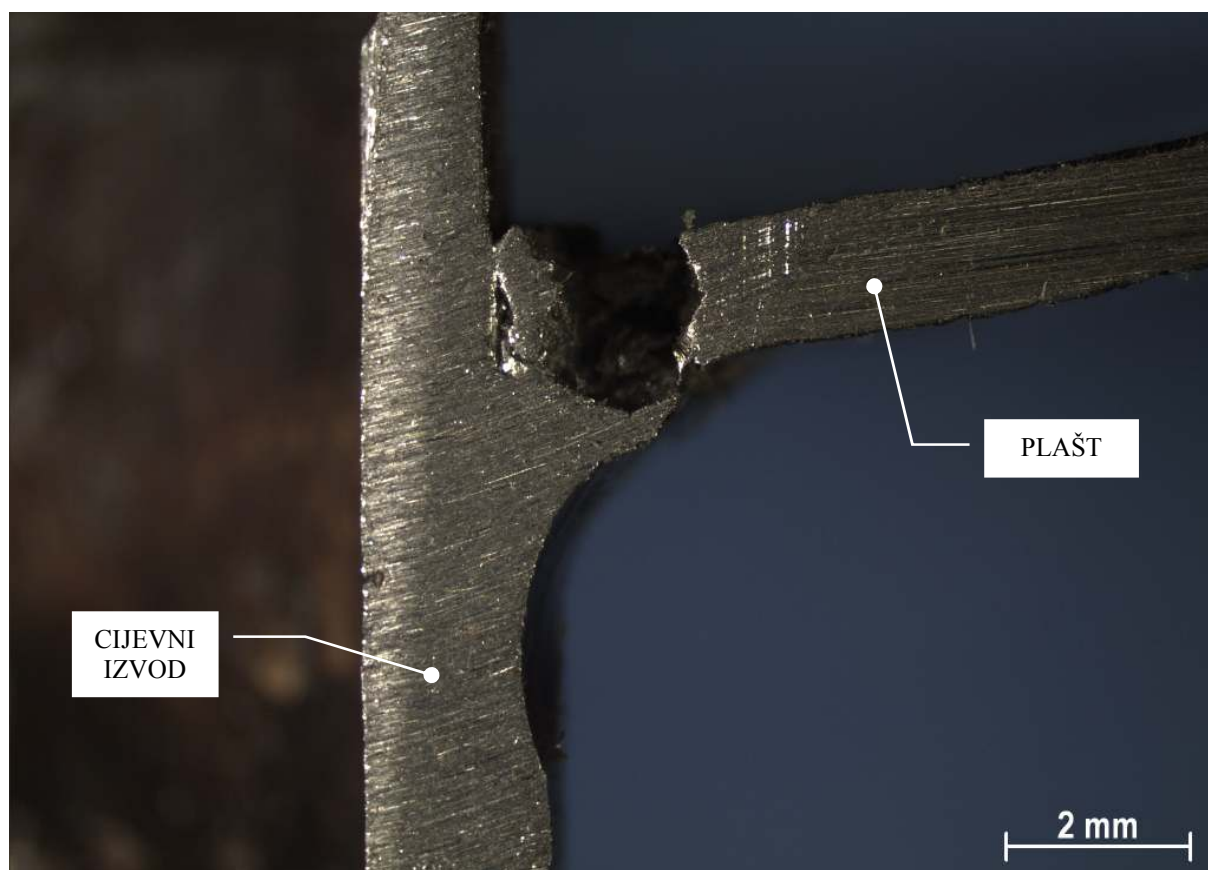
Slika 75. Uzorak 1 iz donje podnice pod stereomikroskopom (izvana) – korozija u procjepu



Slika 76. Uzorak 1 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (iznutra)

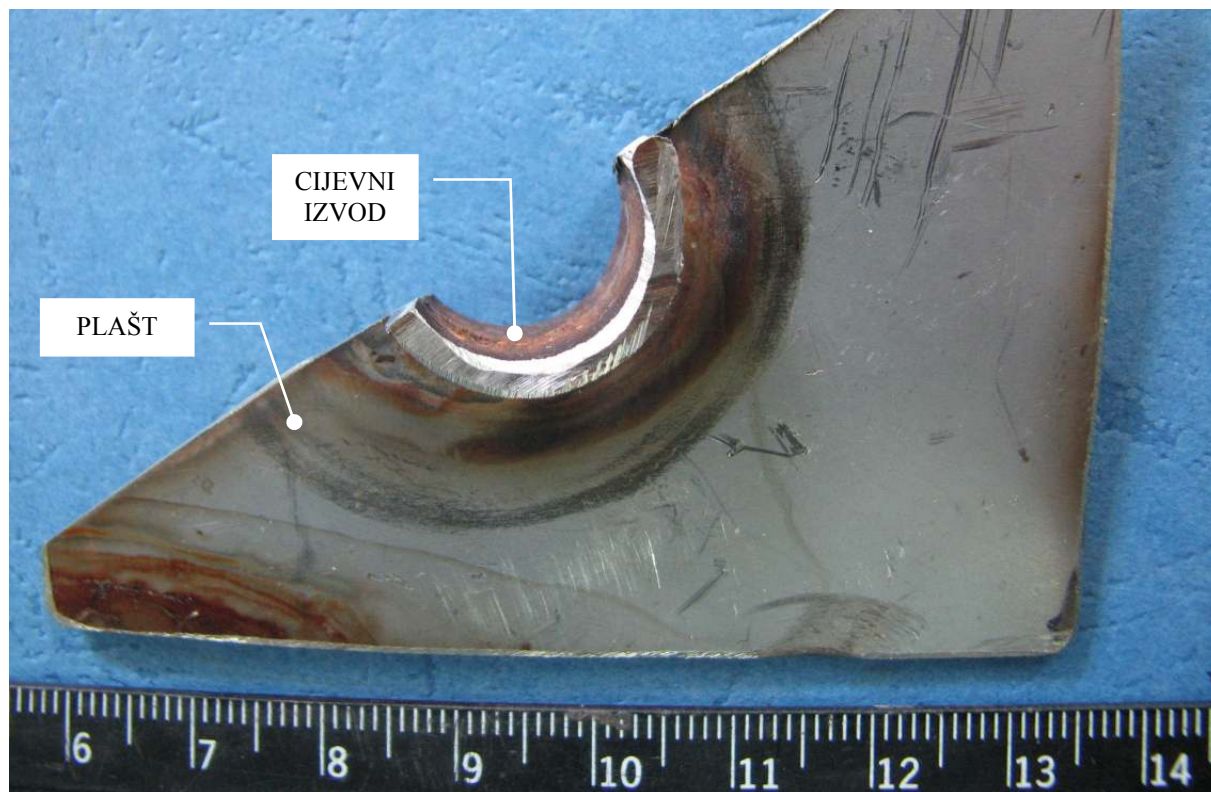


Slika 77. Uzorak 1 iz donje podnice pod stereomikroskopom (iznutra) – neprovaren korijen, korozijska oštećenja u obliku rupičaste korozije i korozije u procjepu, te neuklonjeni toplinski oksidi

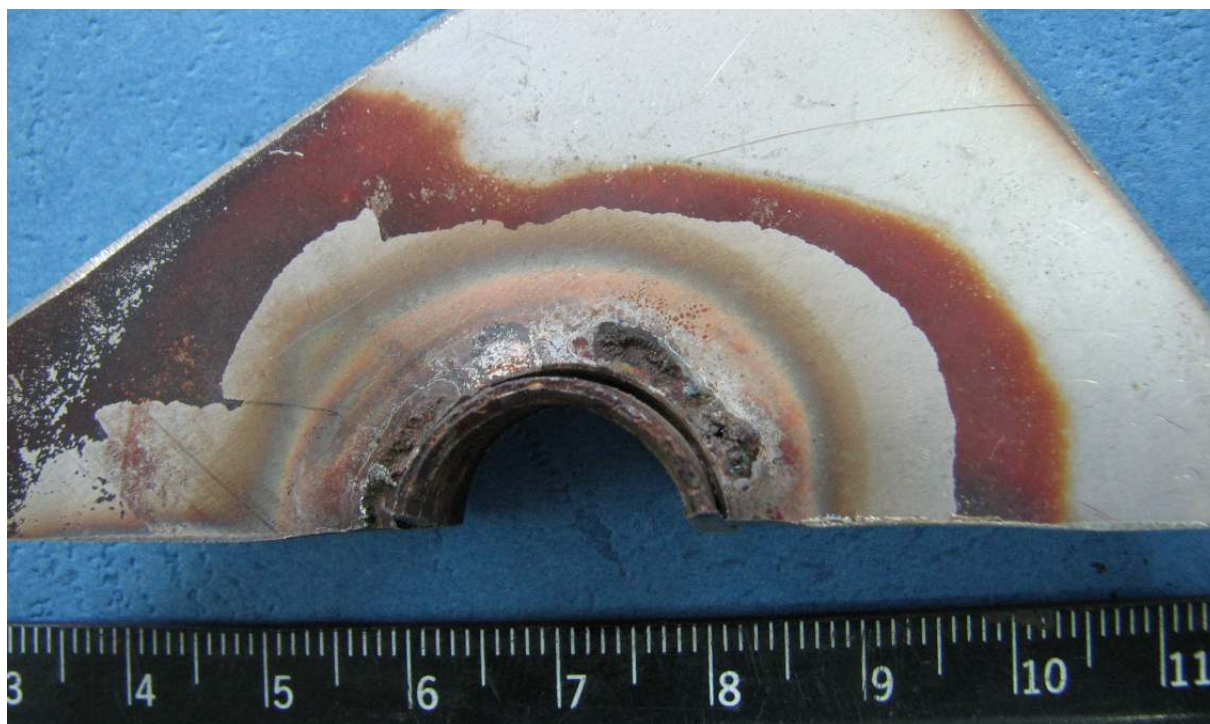


Slika 78. Uzorak 1 iz donje podnice, bočni presjek pod stereomikroskopom – neprovaren korijen i korozijska oštećenja u obliku rupičaste korozije / korozije u procjepu.

Slika uzoraka 2 sa korozijskim oštećenjima i prikaz istih pod stereomikroskopom [Slika 79 - Slika 82]:



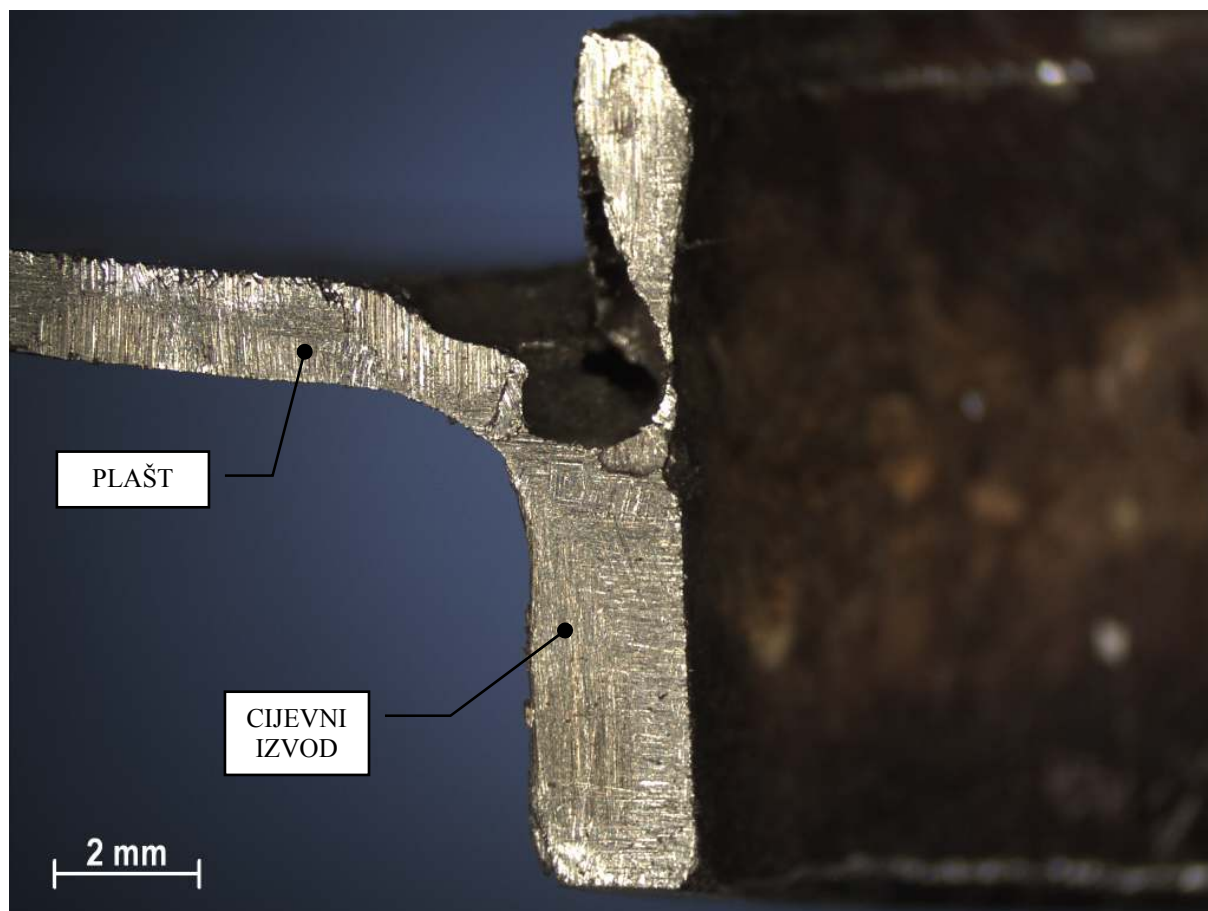
Slika 79. Uzorak 2 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (izvana)



Slika 80. Uzorak 2 iz donje podnice za stereomikroskopsko ispitivanje (iznutra)



Slika 81. Uzorak 2 iz donje podnice pod stereomikroskopom (iznutra) – neprovaren korijen i neuklonjeni toplinski oksidi



Slika 82. Uzorak 2 iz donje podnice, bočni presjek pod stereomikroskopom – neprovaren korijen i korozijska oštećenja u obliku korozije u procjepu

9.2.5. Mjerenje udjela δ -ferita

Mjerenjem udjela δ -ferita sa vanjske strane zavora između plašta podnice i cijevnog izvoda dobivene su vrijednosti od 3,2 do 6,0% FG, a što je daleko ispod gornje dopuštene granice (~10% FG).

9.2.6. Analiza ispitnog uzoraka - donja podnica spremnika toplinske pumpe

Već i vizualnom analizom, a što je i potvrdilo promatranje pod stereomikroskopom, utvrđeno je da je cijevni izvod loše spojen na plašt podnice. To se prvenstveno očituje u lošem provaru koji je u kombinaciji sa medijem u spremniku, izazvao, sa unutrašnje strane podnice, intenzivno propadanje pojasa oko zavora u obliku korozijskih oštećenja.

Loše konstrukcijsko rješenje se ogleda u tome da cijevni izvod previše strši u unutrašnjost spremnika toplinske pumpe. S obzirom da je ispitni uzorak donja podnica, isto uzrokuje zadržavanje vode, odnosno ne omogućava otjecanje u potpunosti. Sve to uzrokuje taloženje razno raznih nečistoća iz vode, pa čak i mikrobioloških ostataka, a koji su idealna podloga za nastanak korozije.

Stoga ne čudi što je u kombinaciji takvih povoljnih uvjeta zajedno sa neuklonjenim toplinskim oksidima, došlo do pojave korozijskih oštećenja u obliku korozije u procjepu i mjestimične rupičaste korozije. Ista su mjestimično bila toliko intenzivna i duboka da su izazvala i perforaciju stijenke spremnika odnosno propuštanje medija.

Da je zavar između podnice i cijevnog segmenta izveden sa potpunim provarom, te da je konstrukcijsko rješenje omogućilo da ubod cijevnog izvoda ne "strši", odnosno da je spoj podnice i cijevnog izvoda nakon zavarivanja pobrušen i zaobljen, a zona ZUT-a kemijski obrađena nakon zavarivanja otklonili bi se povoljni uvjeti za stvaranje ovako intenzivnog propadanja, odnosno nastanku korozijskih oštećenja.

10. ZAKLJUČAK

Pojam nehrđajući čelici ili korozijski postojani čelici danas obuhvaća vrlo širok raspon legura nudeći tako velike mogućnosti korisnih svojstava. Nalaze primjenu u gotovo svim područjima ljudskog djelovanja, od prehrambene, farmaceutske, kemijske i petrokemijske industrije, u građevinarstvu, brodogradnji, transportu, medicini, itd. što samo postavlja dodatne zahtjeve na ove materijale, sa zajedničkim svojstvom da se na svim tim konstrukcijama ostvari korozijska postojanost.

Međutim "korozijski postojani" ne znači da ti konstrukcijski materijali imaju apsolutnu zaštitu od korozijskih oštećenja. Upravo suprotno, u određenim uvjetima oni postaju vrlo skloni posebno lokalnim korozijskim oštećenjima vezanim uz narušavanje homogenosti pasivnog filma kromovih oksida koji se nalazi na površini materijala i koji je ujedno glavna prepreka pojavi korozije.

Pravilnim odabirom materijala i oblika konstrukcije, parametara i tehnike zavarivanja, pridržavanjem određenih pravila u obradi i rukovanju i napose naknadnom obradom zavarenih spojeva rizici i opasnosti od korozijskih oštećenja kod nehrđajućih čelika se mogu znatno umanjiti, te tako dobiti konstrukciju sa visokom otpornošću na korozijska oštećenja, visoke čvrstoće, male mase i niskih troškova održavanja.

U eksperimentalnom dijelu provedena su laboratorijska ispitivanja na korozijom oštećenom:

- segmentu cjevovoda iz postrojenja za desalinizaciju i
- donjoj podnici spremnika toplinske pumpe

da bi se utvrdili uzroci pojave korozije i mogućnosti za njeno sprečavanje.

Vizualnim pregledom, te radiografskom i stereomikroskopskim ispitivanjem je utvrđeno da je najveći utjecaj na pojavu korozijskih oštećenja na segmentu cjevovoda iz postrojenja za

desalinizaciju imao odabir nehrđajućeg čelika lošije kvalitete (AISI 201) za dio segmenta sa debljom stjenkom, kao i sama konstrukcija izvedbe spoja.

Isto se dalo spriječiti izborom cijevi od kvalitetnijeg nehrđajućeg čelika (AISI 316) kao i boljim konstrukcijskim rješenjem spoja.

Korozijska oštećenja nastala na donjoj podnici spremnika toplinske pumpe također svoj uzrok imaju u neodgovarajućem konstrukcijskom rješenju, kao i u loše provedenom zavarivanju (loš provar i neuklonjeni toplinski oksidi).

To se moglo spriječiti kvalitetnijom izvedbom zavarenog spoja i njegovom naknadnom obradom.

LITERATURA

- [1] Atlas Steels Technical Department: The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steel, rev. July 2010.
- [2] Cobb, M. H.: The History of Stainless Steel, ASM International, 2010.
- [3] http://www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.php?id=31 (pristupio 15.04.2013.)
- [4] <http://www.estainlesssteel.com/historyofstainlesssteel.shtml> (pristupio 15.04.2013.)
- [5] <http://www.museumsinthesea.com> (pristupio 15.04.2013.)
- [6] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2011., str. 82.
- [7] <http://www.acroni.si/en/?subpageid=3> (pristupio 17.06.2013.)
- [8] Lukačević, Z.: Zavarivanje, Slavonski Brod 1998.; str. 12-9.
- [9] ASM Specialty Handbook: Stainless Steels, ASM International, 1994.
- [10] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2011., str. 85.
- [11] Kožuh, S.: Skripta - Specijalni čelici, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [12] <http://pwatlas.mt.umist.ac.uk/internetmicroscope/micrographs/microstructures/more-metals/steel/steel-micrographs/stainless-steel/martensite.html> (pristupio 17.06.2013.)
- [13] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2011., str. 74.
- [14] Fontana, M. G.: Corrosion Engineering (third edition), McGraw Hill 1987, str. 39.
- [15] Juraga, I., Šimunović, V., Stojanović, I.: Zavarivanje Cr-Ni čelika, korozijska postojanost, rukovanje, Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula 2007.
- [16] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=crevice_corrosion (pristupio 25.06.2013.)
- [17] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion&s=corrosion%20pitting (pristupio 25.06.2013.)
- [18] doc.dr.sc. Mrčelić Jelić, G.: Korozija i zaštita materijala, <https://www.pfst.hr/old/data/materijali/skripta%20Zastita%20materijala.doc> (pristupio 01.07.2013.)
- [19] <http://www.atclabs.com/Photos.htm> (pristupio 19.06.2013.)
- [20] Juraga, I., Alar, V., Šimunović, V.: Korozijska oštećenja na konstrukcijama od Cr-Ni čelika – mogućnosti izbjegavanja, Seminar: Nehrđajući čelici, Zagreb, 2010.
- [21] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2011., str. 78.
- [22] Lukačević, Z.: Zavarivanje, Slavonski Brod 1998.; str. 11-2.
- [23] <http://www.oemcoating.com/IntheNews/tabid/350/ID/8576/Stress-Corrosion-Cracking-Stainless-Steel.aspx> (pristupio 19.06.2013.)

- [24] A Nickel Development Institute: Guidelines for the welded fabrication of nickel-containing stainless steels for corrosion resistant services, reference book, series No.11007
- [25] Esih, I., Dugi, Z.: Tehnologija zaštite od korozije – Poglavlje o nehrđajućim čelicima, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [26] Fontana, M. G.: Corrosion Engineering (third edition), McGraw Hill 1987, str. 79.
- [27] <http://www.twi.co.uk/technical-knowledge/job-knowledge/welding-of-austenitic-stainless-steel-part-2-104> (pristupio 20.06.2013.)
- [28] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB Zagreb, 2011., str. 81.
- [29] Mateša, B., Samardžić, I., Dunder, M.: Zavarljivost raznovrsnih čelika i primjena Schaeffler-ovog dijagrama, Suvremene tehnologije i postupci pri izradi tlačne opreme, Zavarenih metalnih konstrukcija i proizvoda, Slavonski Brod, 2011.
- [30] Rudan, M.: Zavarivanje nehrđajućih čelika Mig impulsnim postupkom, Seminar: Čelici otporni na koroziju (nehrđajući čelici), Pula, 2007.
- [31] Tuthill, H. A., Avery, E. R.: Heat tints on stainless steels can cause corrosion problems, Nickel Development Institute Reprint Series No. 14050, February 1999.
- [32] Juraga, I., Šimunović, V.: Utjecaj obrade površine zavarenih spojeva od nehrđajućih čelika na povećanje korozijske postojanosti, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja: Ekonomski i kvalitativni aspekti visokoučinskih postupaka zavarivanja, Slavonski brod, 2001.
- [33] Lukačević, Z.: Zavarivanje, Slavonski Brod 1998.; str. 12-5
- [34] prof. Kralj, S.: Skripta za učenje iz kolegija Tehnologija III
- [35] Grubić, K.: Kratki pregled zavarivanja visokolegiranih čelika, Seminar: Obrada površina zavarenih konstrukcija od nehrđajućih čelika, Zagreb 2002.
- [36] Milić, M.: Priručnik za zavarivače, 2. Dopunjeno izdanje, Doboj, 2008.
- [37] prof. Kralj, S.: Skripta za učenje iz kolegija Zavarivanje I
- [38] Strojopromet Zagreb: Priručnik: Nehrđajući čelici – potrebe njihove naknadne obradbe, Zagreb, 2000.
- [39] Alar, V.: Kemijsko i elektrokemijsko čišćenje zavarenih konstrukcija od nehrđajućih čelika, Seminar: Nehrđajući čelici, Zagreb, 26.05.2011
- [40] <http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/delta-handheld/delta-scrap/> (pristupio 24.06.2013.)